

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Ибраева Канипа Талгатовна

**СВОЙСТВА МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ БИОМАССЫ
ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ
(НА ПРИМЕРЕ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ)**

05.14.04 Промышленная теплоэнергетика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Заворин Александр Сергеевич

Томск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. УРОВЕНЬ ОСВОЕННОСТИ БИОМАССЫ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ.....	16
1.1 Общие сведения об энергетическом использовании биомассы.....	16
1.2 Основные проблемы при сжигании биомассы традиционными методами	20
1.3 Проявления свойств минеральных компонентов биомассы в условиях сжигания	27
1.4 Влияние минеральной части биомассы на термическую переработку	34
1.5 Постановка задач исследования	36
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ЛАБОРАТОРНАЯ БАЗА ИССЛЕДОВАНИЙ.....	39
2.1 Обоснование выбора и описание объектов исследования	39
2.2 Определение теплотехнических характеристик	42
2.3 Исследования зольного остатка.....	43
2.3.1 Определение характерных температур плавкости золы	43
2.3.2 Анализ химического состава золы	45
2.3.3 Дифференциальный термический анализ	46
2.4 Рентгеновские методы изучения минеральной части	46
2.4.1 Рентгенофлуоресцентный анализ	46
2.4.2 Рентгенофазовый анализ	47
2.5 Сканирующая электронная микроскопия	48
2.6 Разделение по плотности	48
2.7 Сжигание биомассы в смесевых комбинациях.....	51
2.7.1 Лабораторные аналитические исследования	52
2.7.2 Экспериментальная установка сжигания.....	52
2.8 Термическая переработка и гранулирование.....	54
2.8.1 Процесс гранулирования	54
2.8.2 Термическая переработка спрессованных образцов	55
2.8.3 Испытания на прочность при истирании	56
2.9 Оценка погрешности измерений	57
2.10 Краткие выводы.....	58
ГЛАВА 3. ОБОБЩАЮЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ИССЛЕДУЕМОЙ БИОМАССЫ	59

3.1 Теплотехнические характеристики биомассы	59
3.2 Минералогический состав	61
3.3 Особенности преобразования минеральной части в условиях сжигания	64
3.4 Обсуждение результатов и краткие выводы	67
ГЛАВА 4. КОМПОНЕНТЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ СПЕЦИФИЧНЫХ ВИДОВ БИОМАССЫ	70
4.1 Состав минеральной части высокзолыной биомассы	70
4.2 Состав минеральной части биомассы со спекающим зольным остатком	75
4.3 Влияние соотношения Са/К на сплавление	80
4.4 Анализ результатов	82
ГЛАВА 5. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМУ И ТЕПЛОТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ БИОМАССЫ С УЧЕТОМ ОСОБЕННОСТЕЙ СВОЙСТВ ЕЁ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ	84
5.1 Энергетическое использование биомассы	84
5.1.1 Обогащение высокзолыных видов биомассы посредством фракционирования по плотности	84
5.1.2 Биотопливные композиции на основе высокосернистого сырья	91
5.1.3 Сжигание калийсодержащей биомассы	94
5.2 Теплотехнологическое использование биомассы	100
5.2.1 Получение прочного транспортабельного бездымного топлива за счет спекания минеральной части биомассы	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	108
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Определение погрешности измерений	130
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Расчет углеродного налога при выработке одного 1МДж теплоты	142
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Документы об использовании результатов работы	143

ВВЕДЕНИЕ

Серьезность проблемы, связанной с изменением климата Земли, приводит к необходимости снижения антропогенного воздействия на атмосферу. В 2021 году глобальные выбросы углекислого газа в процессе сжигания топлива выросли на 6% и достигли самого высокого годового уровня – 36,4 млрд тонн [1]. Вполне логично, что увеличение выбросов CO₂ будет продолжать расти. По предположительным прогнозам, при отсутствии принятия мер по многократному усилению сокращения эмиссии – к 2100 году прогрев Земли может составить до 3,2°C по сравнению с текущим годом, что приведет к негативным климатическим последствиям. На данный момент существует вариант удержания среднего повышения температуры на уровне 2°C [2] только в случае полной декарбонизации при выработке тепло- и электроэнергии.

Несмотря на всеобщее предположение, что в качестве основного источника выбросов диоксида углерода выступает угольная генерация (в силу большего энергообеспечения), другие источники, такие как отопительные котельные, металлургическая и химическая промышленность также приносят существенный вклад в количество эмиссии углерода [3].

Таким образом, проблемы изменения климата и ухудшения экологической ситуации приводят к тому, что вопрос развития возобновляемой энергетики становится актуальным для все большего числа стран [4-6].

Интенсивный всплеск интереса к возобновляемым источникам энергии как к одному из основных ресурсов для энергообеспечения появился в конце XX в. Использование устоявшихся технологий, таких как гидроэнергетика, а также внедрение новых технологий на нетрадиционных ресурсах (ветровой и солнечной фотоэлектрической энергии) повысило доверие к альтернативной энергетике и способствовало открытию новых возможностей [7, 8]. Ожидается, что мировое производство электроэнергии за счет возобновляемых источников энергии (ВИЭ) к 2035 году вырастет в 1,6 раза по сравнению с 2020 годом (рис.1) [9].

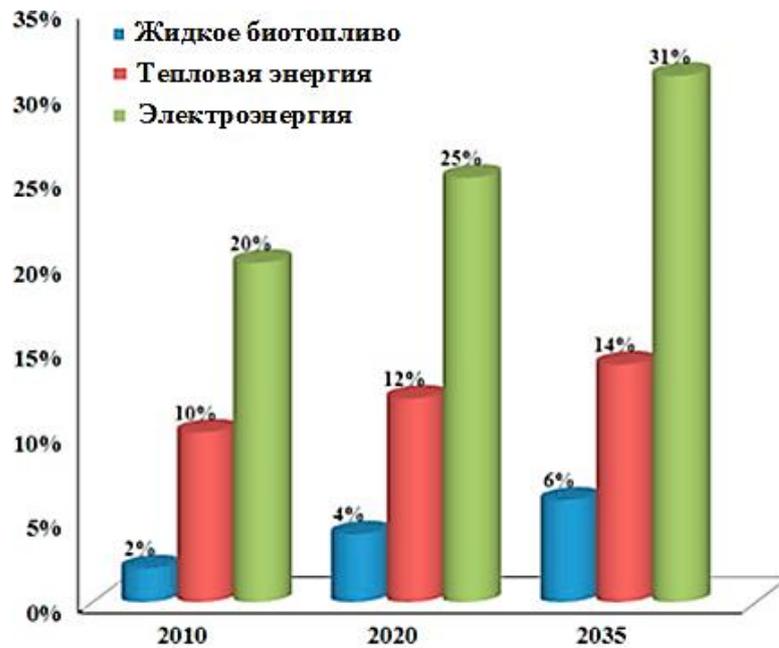


Рисунок 1 – Доля возобновляемых источников энергии по категориям [9]

Согласно этому же прогнозу, потребление жидкого биотоплива к 2035 году увеличится более чем в три раза и достигнет 4,5 млн баррелей нефтяного эквивалента в день по сравнению с 2,4 млн баррелей в день в 2020 году. На данный момент большая часть жидкого биотоплива используется в автомобильном транспорте, однако к 2035 году ожидается его вовлечение и в авиационную область. Тенденция по увеличению доли ВИЭ также будет наблюдаться и при производстве тепла: теплоснабжение на основе ВИЭ возрастет с 447 млн т.н.э. в 2020 году до 604 млн т.н.э. в 2035 году. По оценке других экспертов [10], основной упор энергетического использования ресурсов ВИЭ будет направлен на электрообеспечение.

На данный момент в таких странах как Исландия и Норвегия выработка электричества за счет использования возобновляемых источников энергии составляет более 70% [11]. Согласно прогнозам [12, 13], продолжится наращивание рынков ВИЭ в течение следующих лет. Этому способствуют принятые государственные стратегии по осуществлению перехода на возобновляемые источники энергии, к примеру, правительство Дании поставило цель к 2050 году о полном переходе на энергоснабжение за счет ВИЭ [14].

Применительно к России важным стимулом для перехода к ВИЭ являются предоставляемые государством льготы, установленные Федеральным законом «Об электроэнергетике». Согласно закону Правительство Российской Федерации (РФ) осуществляет поддержку использования возобновляемых источников энергии и стимулирование внедрения энергоэффективных технологий в соответствии с бюджетным законодательством РФ [15]. Однако, даже несмотря на принятые основополагающие постановления, колоссальный потенциал альтернативных энергопроизводств практически не используется. Предположительно, с экономической точки зрения ресурсами ВИЭ могут быть обеспечены ежегодные энергетические потребности экономики России. Использование их технического потенциала позволит заменить каждую третью сжигаемую тонну нефти или кубометр газа на энергию ветра, солнца и биомассы [16].

Однако на данный момент доля производства электроэнергии в России за счет ВИЭ составляет лишь около 1%, тепловой энергии – 2% [17]. Это свидетельствует о том, что большая часть производимой первичной энергии все еще приходится на традиционные ресурсы [18]. В 2018 году суммарное потребление первичных энергоресурсов составило 86%, из которых 54% приходится на природный газ [19].

Для соответствия мировым тенденциям необходимо наращивание темпов вовлечения возобновляемых ресурсов в топливно-энергетический баланс (ТЭК) РФ. На сегодняшний день для Российской Федерации в области возобновляемых источников энергии наиболее перспективными видятся три технологии: ветроэнергетика, солнечная энергетика и энергетика на основе биомассы [20]. Однако интенсивному использованию ВИЭ препятствует ряд сложностей, обусловленных географическими и климатическими факторами [21, 22].

Для успешного внедрения ветроэнергетики в состав централизованных энергетических систем существенное значение имеет учет влияния упомянутых климатических условий на работу ветрогенераторов. Преимущество ветряных турбин перед другими видами средствами производства возобновляемой энергии заключается в том, что они в отличие от фотоэлектрических систем могут

производить электричество вне зависимости от времени суток. Однако помимо ограничений, обусловленных географией и метеорологией, возможны и административные или экологические проблемы, связанные с установкой турбин, такие как увеличение гибели птиц и необходимость значительного количества отторгаемой земли.

Применительно к России наибольшие ветровые ресурсы сосредоточены на северных и восточных морских побережьях, а также на юге европейской части. В этих районах экономически целесообразно строить ветряные установки [23]. Однако согласно наблюдениям [24], на юге Западной Сибири, а также в отдельных арктических и субарктических регионах Сибири ожидается наиболее выраженное снижение скорости ветра. Таким образом, можно заключить, что основные сложности в развитии ветроэнергетики России связаны с особенностями климата, определяющими характер генерации электроэнергии ветроустановкой.

Еще одной потенциальной технологией ВИЭ, которая может быть использована для выработки электроэнергии, является солнечная энергетика. Мировым лидером в этом секторе является Китай – на 2017 год общая установленная солнечная фотоэлектрическая мощность в этой стране составила 131,1 ГВт [25]. Теоретически солнечная энергия обладает потенциалом для удовлетворения потребностей в энергии всего мира, однако технологии её сбора и поставки не так легкодоступны [26]. Следует отметить, что годовая эффективная солнечная освещенность в мире варьируется от 60 до 250 Вт/м² (рис. 2) [27]. Результаты исследования [28] показали, что области «черных точек» могут обеспечить больше, чем весь мировой спрос на первичную энергию, при условии, что эффективность преобразования будет достигать 8%. Учитывая, что Россия имеет большую протяженность территории, а солнечное излучение различно в зависимости от региона, уровень радиации в связи с этим варьируется в значительных пределах. Широкое внедрение и использование фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии на большей части территории России, скорее всего, окажется неэффективным.

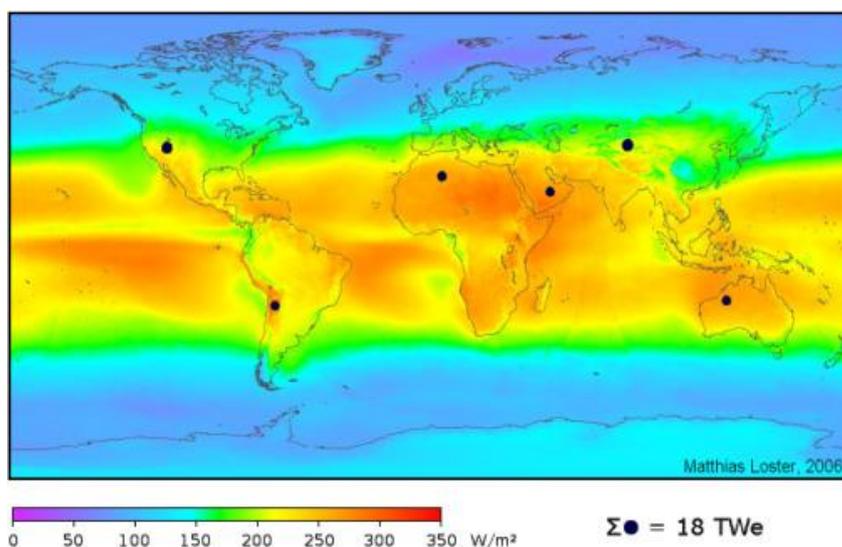


Рисунок 2 – Среднегодовое распределение солнечного излучения по поверхности Земли [27]

Универсальным видом ВИЭ представляется биомасса, которая является потенциальным источником как и топлива, так и энергии. В настоящее время биомасса, как энергетический ресурс, занимает четвертое место в мировом топливно-энергетическом балансе и обеспечивает около 14% общемирового потребления тепло-электроэнергии [29-31]. Ресурсы биомассы охватывают широкий диапазон как по запасам, так и по видам: ведь в качестве сырья могут использоваться отходы сельского и коммунально-бытового хозяйств, деревоперерабатывающей, лесоперерабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности [32]. Ежегодный прирост общемирового объема такого сырья количественно составляет около 220 млрд т [28, 33].

Важной задачей также является вопрос необходимости утилизации аккумулированных биоотходов, которые занимают большие потенциально полезные площади. Возникновение таких полигонов и свалок приводит к увеличению экологической и санитарноэпидемиологической опасности в непосредственной зоне их нахождения и для близлежащих территорий. Связано это с негативным воздействием патогенной микрофлоры, азотосодержащими веществами, тяжелыми металлами, содержащими в составе биомассы, на природную среду в результате загрязнения почв и грунтовых вод. К тому же при

биологическом разложении органических веществ биомассы происходит выделение в атмосферу токсичных соединений и парниковых газов. Как правило, при естественном разложении биомассы выделяется значительное количество метана, выбросы которого оказывают влияние на глобальное потепление в 21 раз сильнее, чем выбросы углекислого газа [34].

Общеизвестно, что биомасса является CO_2 -нейтральным возобновляемым источником энергии, потому что количество углерода, которое она может высвободить при сжигании, эквивалентно количеству, которое она поглощает в процессе фотосинтеза. В связи этим интеграция биомассы в энергетический сектор и другие области может рассматриваться как результативное средство сокращения выбросов парниковых газов. Более того, большинство видов биомассы содержат низкое количество серы или не содержат её вовсе, поэтому перевод угольных электростанций на биоресурсы, например, в качестве замены высокосернистым углям, позволит сократить удельное количество вредных выбросов SO_x [35].

Возможность энергетического использования биомассы посредством сжигания традиционными методами ограничивается некоторыми сложностями. Наблюдаются отрицательные эффекты ввиду специфичности свойств биомассы, заключающиеся в образовании шлака и других форм отложений, которые снижают теплопередачу и, как следствие, надежность работы поверхностей нагрева, что приводит к понижению эффективности и производительности котла. Причиной этому является тот фактор, что неорганическая часть биомассы значительно отличается от золы углей, прежде всего это связано с высоким содержанием щелочных металлов, которые имеют более низкие температуры плавкости.

В связи с этим изучение особенностей минеральной части биомассы применительно к технологиям топливосжигания и термопереработки, приводящих к негативным последствиям, является первостепенной задачей для повышения энергоснабжения страны и отдельных её регионов.

Целью диссертационной работы является установление свойств минеральной части биомассы Томской области, влияющих на процессы при сжигании и теплотехнологической переработке, для совершенствования ресурсоэффективных

и экологически чистых технологий топливопереработки и производства тепло-и электроэнергии.

Исходя из вышеизложенного, основными задачами настоящей работы являются:

1. Разработка методической и лабораторной базы для проведения комплексного изучения минеральной части биомассы.

2. Комплексное исследование характеристик минеральной части биомассы различного происхождения и расширение базы данных о её составе и свойствах.

3. Определение основных свойств компонентов биомассы различной степени минерализации и состава для установления существенных особенностей формирования зольного остатка.

4. Разработка рекомендаций для энергетического и теплотехнологического использования биомассы, учитывающих установленные особенности её минеральной части.

Научная новизна работы.

– Предложен комплексный подход к изучению минеральной части биомассы, базирующийся на предварительном фракционном разделении и на использовании совокупности физико-химических методов исследования и направленный на получение новых сведений о сырьевой базе Томской области. На основе изучения особенностей минеральной части биомассы различного происхождения выделены два вида – торф с месторождения Суховское с высокой степенью минерализации и отходы мукомольного производства (ОМП) с низкоплавкими зольными остатками.

– Впервые применен метод фракционирования биомассы для оценки возможности использования высокзолного торфа в энергетических целях, а также для исследования вопроса шлакования минеральной части растительной биомассы в процессе сжигания.

– Предложен новый подход к оценке влияния элементов минеральной части биомассы на спекание зольного остатка, основанный на впервые установленной корреляции кальция и калия в минеральной части.

– Впервые определено оптимальное количество добавления высокоминерализованного торфа в смеси с калийсодержащей биомассой для предотвращения шлакования тепловоспринимающих элементов.

– Показана эффективность добавления минерализованного торфа к высокосернистым отходам для снижения SO_x в дымовых газах.

Практическая значимость работы.

Сформирована база данных о составе и характеристиках минеральной составляющей биомассы Томской области, имеющих значение для её энергетического использования.

Установлено, что фракционное разделение многозольного торфа позволяет выделять фракции, пригодные для сжигания как самостоятельного топлива, так и в составе био-угольной композиции с экологическим и экономическим эффектом на территории Томской области. Предложен вариант десульфуризации дымовых газов применительно к топливным композициям на основе высокосернистого сырья за счет добавления торфа Суховского месторождения. Установлены и экспериментально апробированы способы предотвращения шлакования поверхностей нагрева при сжигании калийсодержащей биомассы за счет подбора добавок и подготовки политопливных композиций.

Предложен вариант повышения прочностных характеристик бездымного топлива без использования связующего вещества, подтверждаемый справкой об использовании результатов диссертационной работы в ООО «Элинтех» (г. Томск).

Результаты диссертационных исследований используются в Национальном исследовательском Томском политехническом университете в рамках подготовки магистров ООП «Проектирование и диагностирование энергетических агрегатов».

Связь работы с научными программами и грантами.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований №19-38-90148 «Комплексное изучение преобразования минеральной части растительной биомассы в процессе её теплотехнологического и энергетического использования» и Госзадания № FEWZ-2021-0014 (Научно-технические основы и прикладные решения комплексной

энерготеплотехнологической переработки биомассы для обеспечения экологически чистых технологий в энергетике и металлургии). Часть аналитических исследований проведена на приборной базе, предоставленной в рамках программы развития Тюменского государственного университета (программа стратегического академического лидерства «Приоритет-2030»).

Достоверность результатов обеспечивается: применением современных методов; использованием высокоточного и откалиброванного оборудования, а также аттестованных методик ГОСТ; подтверждается удовлетворительной воспроизводимостью экспериментальных исследований; проведением сопоставительного анализа результатов, полученных разными методами, между собой и с литературными данными; выполненным анализом погрешности измерений.

Личный вклад автора состоит в формулировании цели и задач диссертации, подготовке публикаций, разработке методики исследования и экспериментальной базы, проведении опытов, обработке и интерпретации экспериментальных данных, а также их апробации, оценке погрешностей измерений, формулировании защищаемых положений и выводов.

Автор выражает благодарность к.т.н. Табакаеву Р.Б., оказавшему методическую, практическую помощь и поддержку при выполнении работы.

Научные положения, результаты и выводы, выносимые на защиту.

1. Сформирована база данных о характеристиках и свойствах минеральной части биомассы Томской области с выделением её специфических особенностей, влияющих на процесс сжигания.

2. Выявлен существенный фактор шлакования растительной биомассы – соотношение кальция и калия в её составе. Рассмотренные виды биомассы с соотношением Ca/K более 0,15 не склонны к образованию отложений.

3. Замещение привозного угольного топлива Томской области местным торфом после обогащения путем фракционирования позволяет снизить выбросы SO_x и способствует сбережению энергетических ресурсов.

4. Установлено превалирующее количество карбоната кальция в составе минеральной части торфа Суховского месторождения. Данная особенность позволяет рассматривать его в качестве добавки в био-топливные композиции для снижения эмиссии оксидов серы.

5. Добавка суховского торфа в составе 5 мас.% и более к калийсодержащей биомассе способствует предотвращению шлакования поверхностей нагрева котельных установок.

Апробация работы.

Материалы диссертации апробированы на XVII Международной научно-практической конференции «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири. Сибресурс 2018» (Кемерово, 2018), Международной научной конференции «Энерго-ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития» (Томск, 2018), XV Международной научно-технической конференции «Проблемы совершенствования топливно-энергетического комплекса» (Саратов, 2020), IV и V Всероссийских научных конференциях с элементами школы молодых ученых «Теплофизика и физическая гидродинамика» (Ялта, 2019, 2020), Национальной с международным участием научно-практической конференции «Энергосбережение и инновационные технологии в ТЭК» (Тюмень, 2019), Международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность-2020» (Севастополь, 2020).

Публикации.

По результатам диссертационного исследования опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах, индексируемых базами данных Scopus и/или WoS (3 из которых также относятся к журналам из списка, рекомендованного ВАК для опубликования результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук): «Fuel» (IF=6,609, Q₁), «Energy» (IF=7,147, Q₁); «Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов» («Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering»); Химия растительного сырья («Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya»).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, трех приложений и списка использованных источников из 221 наименований и содержит 37 рисунков, 20 таблиц, 144 страниц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, отражена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, их достоверность, апробация, личный вклад автора, а также выводы и положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, отражающий состояние мировой практики использования биомассы, существующие технологии превращения биомассы в тепловую и электрическую энергию. Представлены и описаны ключевые проблемы при сжигании биомассы традиционными методами. Подробно рассмотрен фазовый состав биомассы, вероятные превращения компонентов её минеральной части, ведущих к шлакованию и коррозии. По результатам литературного обзора сделаны выводы и определены основные задачи исследования.

Во второй главе представлено описание биомассы различного происхождения с обоснованием выбора конкретных её видов (на примере Томской области) в качестве объекта исследования. Приведены различные методы для комплексного изучения минеральной части с использованием аттестованных стандартов и высокоточного оборудования; представлены разработанные экспериментальные установки с описанием методики проведения экспериментов.

В третьей главе приведены теплотехнические характеристики и элементный состав органической части; распределение и состав элементов в минеральной части исследуемой биомассы. Представлены результаты по определению характерных температур плавкости золы различных видов исследуемой биомассы. Установлены температурные пределы, при которых зольный остаток биомассы подвержен деформационным изменениям. Проведена первоначальная оценка энергетического использования исследуемых разновидностей биомасса, с выделением специфических видов.

В четвертой главе показаны результаты по фракционному разделению по плотности специфических видов биомассы. Определены выход фракций при разделении, их теплотехнические характеристики и элементный состав. Представлен химический состав и характерные температуры плавкости золы, минералогический и морфологический состав полученных фракций. Выявлена зависимость, определяющая спекание зольного остатка во время сжигания биомассы и соотношение её элементов, с последующим подтверждением на исходных исследуемых видах биомассы, на основании которой проведена экспериментальная апробация.

В пятой главе даны рекомендации по вовлечению специфических видов биомассы в топливно-энергетический баланс; представлен вариант внедрения в качестве топлива высокзолной биомассы с предварительным технико-экономическим и экологическим анализами; предложен вариант добавления минерализованной биомассы в био-топливные композиции на основе высокосернистых отходов для снижения эмиссии оксидов серы; экспериментально продемонстрирован метод предотвращения шлакования при сжигании калийсодержащей биомассы на огневой установке; представлен вариант получения прочного бездымного топлива из биомассы без использования связующих веществ за счет преобразований её минеральной части.

В заключении описаны основные результаты и главные выводы, сформулированные в ходе работы над диссертацией.

ГЛАВА 1. УРОВЕНЬ ОСВОЕННОСТИ БИОМАССЫ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

1.1 Общие сведения об энергетическом использовании биомассы

Использование биомассы для производства тепла и энергии является предметом многочисленных исследований и публикаций в последние годы. Биомасса может непосредственно сжигаться для генерации энергии или служить сырьем для получения различных видов твердого, жидкого или газового продуктов с помощью целого ряда технологий [36-39]. Фактический выбор конкретного процесса в основном зависит от типа и количества доступной биомассы, желаемого энергоносителя (конечного продукта), экологических стандартов, экономических условий и других факторов. Для получения и использования энергетического сырья из биомассы применяются следующие технологии: термохимические (прямое сжигание, пиролиз, газификация); биохимические (анаэробное разложение органического сырья) с получением биогаза; биохимические с получением жидких топлив (процессы брожения) (рис.1.1).

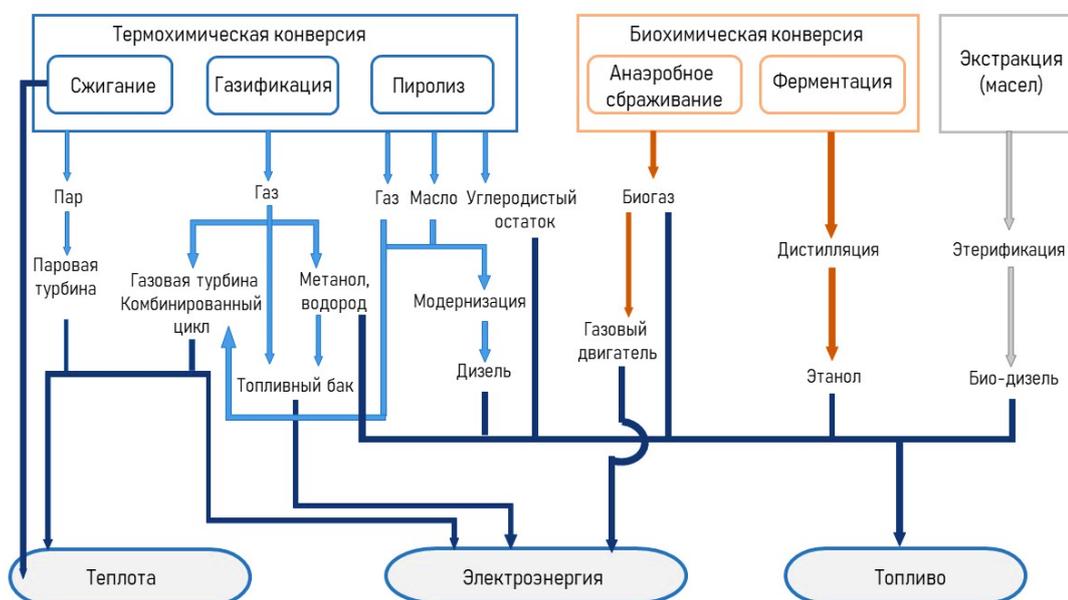


Рисунок 1.1 – Наиболее распространённые технологии преобразования биомассы [39]

Таким образом, по мнению специалистов [39, 40], использование биомассы позволит значительно уменьшить проблемы энергетической безопасности, торгового баланса и будет способствовать социально-экономическому развитию многих стран.

В зависимости от различных свойств биомассы, таких как содержание влаги, целлюлозы, лигнина и золы, определяется наиболее подходящая форма процесса преобразования биомассы. К примеру, виды биомассы с высоким содержанием влаги ($> 50\%$), такие как травянистые растения и сахарный тростник, пригодны для «мокрого» процесса конверсии, например, ферментации и анаэробного сбраживания. В то время как «сухая» биомасса (содержание влаги $< 50\%$) в основном подходит для термохимических процессов, таких как сжигание и термическая переработка. Соотношение целлюлоза/лигнин влияет на процессы биохимического превращения, в частности, биомасса с высокой долей целлюлозы вместо лигнина, такая как лиственные породы, в которых содержится 25-50% целлюлозы и 20-25% лигнина, более совместима с процессами ферментации. Что касается содержания зольного остатка, низкие проценты предпочтительны как для термохимических, так и для биохимических процессов [42, 43].

Во многих странах Европы энергетический потенциал биомассы реализован в различных областях ТЭК [44], например, в 2018 году общая доля использования биомассы в электроэнергетическом секторе Европейского союза (ЕС) составила 5,6% (рис. 1.2), для производства тепла – 16,9%, при получении биотоплива в транспортном секторе – 4,7% [45].

Доля вовлеченности биомассы в топливно-энергетический баланс различается по регионам Европы в зависимости от обеспеченности другими ресурсами и от государственных особенностей развития энергетики страны.

На сегодняшний день около 5% энергоснабжения Швеции реализуется за счет биоэнергии. Благодаря внутренним лесным ресурсам, отходам лесопромышленного сектора и бытовым отходам биоэнергетика получает все большее распространение в стране. Преимущественно это происходит в транспортном секторе: использование биоэтанола и биодизеля покрывает 18%

спроса на топливо в транспортной отрасли. К тому же это позволяет существенно снизить выбросы CO₂ в окружающую среду (с 21,7 млн т в 2010 г. до 19,7 млн т CO₂ в 2017 г.) [43]. Как следствие, среди стран с самыми низкими показателями выброса двуокси углерода Швеция занимает второе место.



Рисунок 1.2 – Общий вклад биоэнергетики в производство электроэнергии в странах ЕС [46]

Наряду с этим на территории Дании характерен широкий спрос на отходы сельскохозяйственного производства. Построены более 8000 фермерских установок мощностью от 0,1 до 1,0 МВт, где в качестве топлива использована солома. Помимо этого, в Дании использование биотоплива осуществляют 9 комбинированных электростанций и 62 тепловые станции, мощность которых составляет от 1 до 10 МВт [47].

В Германии в 2012 году 70% возобновляемой энергии получено за счет биомассы, собираемой с площади 2,5 млн га. Для увеличения выработки энергии предпринята попытка расширения производства биомассы (энергетических культур) на площади сельского хозяйства, которая оценивается в 4 млн га [48].

Развитию биоэнергетики в России способствует наличие огромных ресурсов биомассы: ежегодно воспроизводится до 14-15 млрд т. Около 22% мировых запасов леса, что приблизительно составляет 1180 млн га приходится на РФ. В связи с этим,

каждый год происходит прирост различных видов биомассы в следующих объёмах: [49]: отходы от деревообработки – 200 млн м³; органические отходы – 625 млн т; промышленные и муниципальные отходы – 165 млн т; отходы от производства зерна – более 80 млн т и др.

При рассмотрении распределения ресурсов биомассы установлено, что основная часть лесозаготовок приходится на Сибирский федеральный (СФО) и Северо-Западный округа (СЗО). При этом помимо отходов лесозаготовок СФО имеет источник отходов агропромышленного комплекса (АПК) и жилищно-коммунального хозяйства (ЖКХ) [50]. Кроме того, огромный потенциал по отходам АПК и ЖКХ приходится на такие округа как Южный, Приволжский, Центральный.

К возобновляемым природным ресурсам относят и торф при условии, что темпы прироста будут опережать объёмы его промышленного использования [51]. Для России вовлечение торфяных ресурсов в топливно-энергетический баланс представляет особый интерес. Это обусловлено тем, что Россия располагает обширными залежами торфа, запасы которых оцениваются в 166,9 млрд т [52], что делает страну одним из лидеров по его объёмам. К тому же большое количество месторождений позволяет частично решить проблему ресурсодефицитных регионов, зависящих от поставок топлива с разрабатываемых угольных месторождений. Торфяные ресурсы могут использоваться в различных сферах деятельности, но огромное значение имеет вовлечение торфа в топливно-энергетический баланс страны. Отмечается, что за последние годы добыча торфа выросла на 10% связано это его ростом спроса на рынке [53]. В частности, в Финляндии ежегодно на энергетические нужды добывается 10 млн т, что позволяет обеспечивать 20% производства тепла в стране [54]. На территории страны существуют небольшие станции мощностью от 2 до 10 МВт, работающие на торфяных ресурсах. Более того, в энергетическом секторе Ирландии торф занимает 10,9%, несмотря на относительно скромные запасы.

Таким образом, к росту использования возобновляемых источников энергии способствует современная биоэнергетика, при этом стоит отметить, что

имеющийся потенциал остается огромным. Для ускорения процесса необходим поиск стимула для инноваций и соблюдение строгих правил устойчивого развития.

1.2 Основные проблемы при сжигании биомассы традиционными методами

Характеристики биомассы демонстрируют большую вариативность в зависимости от ее вида, типа растительности, стадии роста и условий выращивания. Эти свойства обычно оказывают существенное влияние на скорость сгорания биомассы, выбор способа эффективного сжигания и на количество образующихся при этом вредных выбросов [55].

В основном разновидности биомассы отличаются от твердого ископаемого топлива, имея более высокий выход летучих веществ и более низкую теплоту сгорания. Необходимо отметить, что влажность биомассы может изменяться в широком диапазоне даже для одного и того же вида в зависимости от условий хранения и климата (табл.1.1).

Таблица 1.1 – Сравнительные характеристики различных видов биомассы

Показатель	Солома пшеницы [56]	Древесная щепа [57]	Стебли кукурузы [58-60]	ТБО [61]	Древесина [62]	Виноградные отходы [63]
Влажность, %	7,9	40,0	45,0-60,0	36,0	10,0	11,5
Зольность, %	9,0	0,6-1,5	3,5-9,0	23,8	0,27	5,3
Выход летучих, %	66,1	>70,0	78,0	32,0	76,2	62,5
Теплота сгорания, МДж/кг	14,4	10,4	5,0-17,0	7,7	16,5	16,4

Помимо этого существует ряд других факторов, влияющих на эффективное преобразование энергии биомассы в тепло-электроэнергию, такие как доступность подходящих ресурсов биомассы и экономичность сбора, хранения и транспортировки. Некоторые виды биомассы могут быть доступны в течение нескольких недель в году и, следовательно, существует проблема необходимости

их хранения для круглогодичного использования. Для многих различных видов биомассы требуется предварительная обработка перед сжиганием, например, сушка или гранулирование (брикетирование).

Одним из важных звеньев поставки ресурсов биомассы для переработки является их хранение. По мнению экспертов [64, 65], в большей степени выбирают вариант с хранением биомассы в полевых условиях, поскольку он считается сравнительно дешевым. Однако данная технология влечет за собой значительные потери количества ресурсов, более того приводит к нестабильной влажности биомассы. По данным [66], влажность биомассы варьируется в значительных пределах от 3 до 63%, что, в свою очередь, создает сложности при ее сжигании. В связи с этим существует необходимость использования нехарактерных для традиционного топлива ступенчатых схем сушки и складов-сушилок с использованием низкопотенциального тепла [67]. К тому же хранение биомассы, например, на ферме в течение значительного периода времени нецелесообразно, поскольку существует необходимость подготовки земли для следующего урожая [64], а также существует вероятность самовозгорания отвалов [68].

Для решения вышеупомянутых проблем предложены промежуточные места хранения между полями и электростанцией. Однако при этом топливо должно перевозиться автотранспортом дважды: сначала из фермы/леса в промежуточное хранилище, а затем из хранилища на электростанцию. Это приводит к росту затрат на транспортировку по сравнению со схемой, в которой имеется только одно движение автомобильного транспорта (непосредственно с фермы/леса на электростанцию). Следовательно, использование промежуточного этапа хранения может добавить около 10-20% к расходам в результате дополнительных затрат на транспортировку [69].

Размещение хранилища рядом с электростанцией, работающей на биомассе, является лучшим способом решения этой проблемы. Эта концепция направлена на более быстрое снижение содержания влаги, а также на предотвращение разложения биомассы и образования грибков. Использование хранилищ, прикрепленных к электростанции, является единственным реальным вариантом ускорения процесса

сушки биомассы, поскольку отводимое тепло для этого может использоваться без необходимости в дополнительном потреблении энергии. В дополнение к этому данный вариант также позволит снизить стоимость транспортировки по сравнению с вариантом промежуточного хранения [70].

Для широкого внедрения биомассы существует несколько технологий сжигания, такие как слоевое, факельное и в кипящем слое (КС), объединяемые в настоящее время понятием «традиционные методы». Однако при рассмотрении энергетического использования биомассы посредством сжигания традиционными методами отмечаются существенные сложности. Это связано с различными характеристиками, свойствами и химическим составом биомассы, которые во многом отличаются от традиционного сырья. Данные различия, как следствие, затрудняют и ограничивают использование биомассы на действующих топливосжигающих установках [71].

Считается, что предпочтительными установками для сжигания низкосортного топлива, к которым относится биомасса, являются топки с кипящим слоем [72]. Однако по сравнению с подобными котлами на углях при сжигании биомассы отмечаются существенные особенности [73]. Например, существует потребность низкотемпературного двухстадийного сжигания, которое достигается применением ступенчатого подвода окислителя с подачей вторичного воздуха в надслоевое пространство. Вследствие чего зона максимальных температур в топке располагается в надслоевом пространстве в непосредственной близости от ввода вторичного воздуха [74].

Необходимые рекомендации [74] по проектированию и расчету топок с КС основаны на данных, полученных при сжигании различных углей. Кроме того, применяемые к случаю сжигания биомассы в КС компьютерные программы и методика поверочного теплового расчета котлов, которые базируются на рекомендациях нормативного метода [75], не позволяют должным образом оценивать температуры на выходе из топочного устройства и в целом по газовому тракту. Во многих случаях неверный расчет температуры в слое в дальнейшем приводит к усложнению процесса наладки, а также препятствует достижению

оптимального режима сжигания и предотвращению интенсивной агломерации частиц песка и топливной золы из-за повышенных значений температуры слоя. Агломерацию компонентов слоя часто вызывают химические реакции неорганических паров или расплавленных фаз солей или силикатов. Например, в работе [76] авторы столкнулись с проблемами агломерации и спекания при сжигании кофейной шелухи в камере сгорания с псевдоожиженным слоем. Ранее при сжигании различных углей, осадков сточных вод и щепы в данной установке таких проблем не наблюдалось. При специальном рассмотрении ситуации вблизи точки подачи обнаружена спекшаяся структура золы, которая почти покрыла все поперечное сечение камеры сгорания (рис. 1.3). Схожие затруднения были обнаружены в других работах при сжигании шелухи подсолнечника, хлопковой шелухи, отходов перца, скорлупы кокоса.

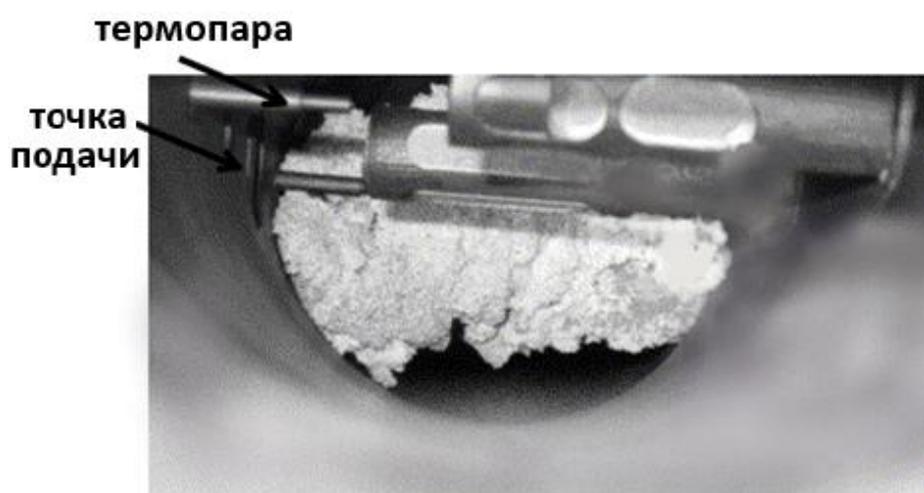


Рисунок 1.3 – Спекшаяся структура золы (вид с уровня распределителя) [76]

Однако при сжигании в кипящем слое некоторых видов биомассы не происходило спекание неорганической части топлива. По-видимому, это связано с различным содержанием низкоплавких соединений в минеральной части биомассы. Например, в работе [77] сообщено об успешном сжигании рисовой шелухи в псевдоожиженном слое. Образовавшаяся при этом зола имела порошкообразный вид и являлась легколетучей.

Известно, что неорганическая часть биомассы вызывает серьезные проблемы и с осаждением на поверхностях нагрева установок. Традиционно котлы,

работающие на биомассе, не испытывали больших проблем с высокотемпературной коррозией, главным образом потому, что температура металла труб перегревателя поддерживалась низкой, около 450°C [78]. Однако стремление повысить температуру перегретого пара с целью увеличения КПД котлов, работающих на биомассе, выявило потенциальные проблемы высокотемпературной коррозии. Коррозия труб перегревателя связана с химическим составом отложений, образующихся на трубах, следовательно, зависит от разновидности исходного материала. Так, древесная биомасса имеет очень небольшую зольность [66] и в основном не вызывает проблемы в котлах, тогда как многие виды растительной биомассы содержат высокую концентрацию щелочных металлов и хлора. Более того, тип используемого оборудования для сжигания также имеет отношение к поведению золы, поскольку условия сгорания различны. Например, в оборудовании с движущимся слоем последствия плавления золы могут быть менее негативными, чем в ситуациях при сжигании в неподвижном слое, поскольку происходит меньшая коалесценция расплавленных частиц. Механизмы плавления зольного остатка на решетках котла с подвижным слоем и псевдоожиженным слоем очень важны и должны учитываться при их разработке [79].

Факельное сжигание биомассы также имеет некоторые технологические проблемы [80]. Во-первых, проблема золы, связанная с щелочной природой золы биомассы. Загрязнение поверхностей камеры сгорания является одной из основных проблем, которая играет важную роль при проектировании и эксплуатации оборудования для сжигания. Шлаки и золыстые загрязнения уменьшают тепловосприятие поверхностей нагрева и вызывают проблемы с коррозией и эрозией, которые сокращают срок службы оборудования. Основной вклад в золыстые отложения вносят неорганические вещества в составе топлива. Например, щелочные металлы снижают температуру плавления золы и, следовательно, могут увеличить количество отложений золы и загрязнение котельных труб. Растительные виды биомассы имеют относительно высокие щелочные показатели, а также более высокое соотношение хлоридов и сульфатов,

что объясняет повышенные показатели загрязнения и шлакования, наблюдаемые при сжигании. Во-вторых, механизм золового загрязнения тепловоспринимающих конструкций зависит от фракционного состава золы, поэтому максимальный размер частиц биомассы, которую можно подавать и сжигать с помощью механизмов подачи, требует дополнительных исследований.

По некоторым сведениям [81], котельные устройства, работающие на биомассе (рис.1.4), часто имеют более серьезные проблемы с осаждением золы и коррозией даже по сравнению с котлами, работающими на угле.



Рисунок 1.4 – Отложения на перегревателе котла при сжигании соломы (ТЭЦ Masnedø, Дания) [81]

Кроме того, в работе [82] показана чередующаяся слоистая структура шлакообразования (рис. 1.5), предположительно связанная со специфическими свойствами биомассы, а именно – с содержанием щелочных металлов и высокой концентрацией хлора.

Предположительно инициация шлакообразования обусловлена мелкими частицами, которые содержат высокую концентрацию хлора и калия [83, 84], поэтому формирование структурированного слоя, возможно, происходит следующим образом: частицы, в основном содержащие хлорид калия, первоначально селективно осаждаются на поверхностях нагрева и образуют

нижний начальный слой, который связывает последующие осадения на поверхностях нагрева (рис.1.5).

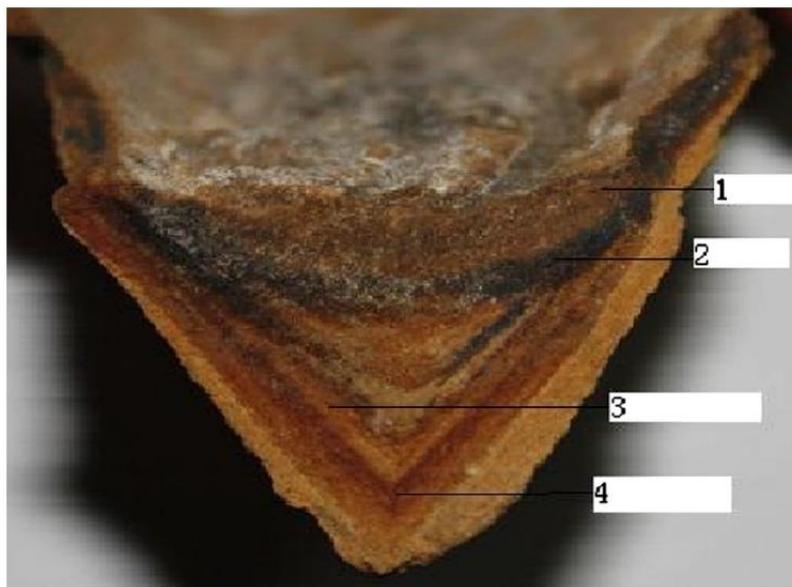


Рисунок 1.5 – Слоистый шлак на поверхности среднетемпературного перегревателя (1-4 количество слоев) [82]

В чередующихся слоях частицы, содержащие высокие концентрации калия и хлора в форме хлорида калия, первоначально образуют слой, который затем улавливает крупные частицы с высокой концентрацией щелочноземельных металлов (Ca, Mg) и петрогенных элементов (Al, Fe). В результате образуется следующий слой, с более высокой температурой внешней поверхности, повторная коалесценция расплавленных частиц приводит к росту шлака слой за слоем.

В случае интенсивных процессов шлакообразования и золотого загрязнения существует высокая вероятность не только внеплановых остановок оборудования, но и выхода его из строя из-за нароста неконтролируемых количеств или форм отложений. Изложенное выше ставит проблему шлакования и в связи с этим изучение минеральной части биомассы на одно из первых мест при ее рассмотрении в качестве топлива для энергоустановок.

1.3 Проявления свойств минеральных компонентов биомассы в условиях сжигания

Биомасса представляет собой сложную смесь основных структурных органических компонентов и неорганических соединений, составленных различными твердыми и жидкими фазами, зачастую с неоднородным содержанием и происхождением. Неорганическая часть играет важную роль в составе биомассы, включая в себя в основном минеральные вещества, а именно кристаллизованные минералоиды из различных минеральных групп и классов, а также аморфные неорганические фазы (табл. 1.2). Содержание неорганических веществ различных классов, групп и процессы преобразования являются основными причинами многих технологических и экологических проблем при энергетическом использовании биомассы.

Таблица 1.2 – Фазовый состав биомассы [85].

Вещество	Состояние и тип	Компоненты
Органическое	Твердый, некристаллический	Структурные компоненты (целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин), экстрактивные вещества и др.
	Твердый, слабокристаллизованный	Органически связанные минералы, такие как Ca–Mg–K–Na и др.
Неорганическое	Твердый, кристаллический	Виды минералов разных классов (силикаты, сульфаты, фосфаты, карбонаты, хлориды, нитраты и др.)
	Твердый, полукристаллический	Слабо кристаллизованные минералоиды некоторых силикатов, фосфатов, гидроксидов, хлоридов и др.
	Твердый, аморфный	Аморфные фазы, различные некристаллические виды, силикаты и другие
Жидкое (в основном неорганическое)	Текучая жидкость, жидкость+газ	Влага, газ и газожидкостные включения, связанные как с органическим, так и с неорганическим веществом

Во время сжигания топлива неорганические частицы подвергаются физико-химическим преобразованиям, в результате которых частично испаряются,

осаждаются или спекаются в газоходах энергетических установок. Это зависит от многих факторов, в первую очередь от морфологии и состава топлива, температуры сгорания.

Одним из важных параметров для оценки биомассы является величина её зольного остатка. Данная характеристика позволяет определить возможное загрязнение биомассы, сродство элементов и соединений к неорганическому или органическому веществу и прогнозировать некоторые технологические и экологические проблемы.

Зольность биомассы варьируется в интервале от 0,1 до 67,0%, в среднем составляя 7,2%. [66]. Высокое значение зольности характерно для водорослей, твердых бытовых отходов, а также шламов бумаги и сточных вод, где оно изменяется в диапазоне от 30 до 70% [66, 86]. Столь высокие значения зольности, обнаруженные у водных видов, связаны с их способностью накапливать минералы из воды, в которой они растут [87]. Кроме того, повышенная зольность в некоторых видах биомассы может быть результатом включений обломочного песка или почвы и наличия металлических загрязнителей [88].

Минеральная часть биомассы в своей основе делится на естественные и антропогенные составляющие [89]. К естественным относятся аутогенные минералы, которые предположительно ответственны за усиленное выщелачивание, шлакование, коррозию, образование отложений. Привнесенные минералы влияют на усиление абразивной эрозии, формирование некоторых низкотемпературных эвтектик, а в конечном итоге – на увеличение эксплуатационных затрат и на снижение эффективности сжигания при переработке биомассы. Техногенные минералы, которые относятся к антропогенному виду, также могут быть ответственны за многие из перечисленных выше проблем, вдобавок к этому приводят к повышенному загрязнению тяжелыми металлами оборудования установок и выбросов с дымовыми газами [90, 91].

Минералы в зольном остатке биомассы происходят из природных и техногенных процессов и могут быть классифицированы по происхождению как [91, 92]:

– первичные, а именно ранее существовавшие или исходные минералы и фазы в биомассе, которые не претерпели превращений при сжигании (в основном тугоплавкие силикаты, оксигидроксиды и фосфаты);

– вторичные, такие как новые фазы, образующиеся в процессе горения биомассы (виды из всех классов минералов);

– третичные, а именно новые минералы или фазы, образующиеся при трансформации зольного остатка (в основном карбонаты и гидроксиды) в соответствии с основным процессом формирования и механизмом образования соответствующей фазы.

Исследования показывают, что как основными, так и второстепенными элементами в золе биомассы чаще всего являются Al, Ca, Cl, Fe, O, K, Mg, P, Na, S, Mn, Si и Ti, выраженные, как правило, в оксидной форме [89]. Для древесной биомассы приходится низкие концентрации Cl, K, Na, S и Si, при этом характерно высокое содержание Ca по сравнению с другими разновидностями биомассы [93, 94]. Сельскохозяйственная биомасса имеет более высокий выход золы и, следовательно, содержит гораздо больше золообразующих элементов, чем преобладающая часть лесной биомассы [95, 96]. Кроме того, в листьях трав содержится более высокие концентрации веществ (Ca, Mg, P), чем в стеблях [96]. Содержание Cl в древесине, как упомянуто выше, обычно очень низкое, тогда как в травянистой биомассе, энергетических культурах и остатках фруктов присутствуют значительное количество Cl [97].

В работе [98] продемонстрировано, что теплота сгорания биомассы закономерно понижается с ростом зольного остатка, причем увеличение зольности на 1% снижает теплотворную способность на 0,2 МДж/кг. Неорганические элементы золы (например, щелочные), образующиеся при сжигании, предположительно вызывают ряд серьезных проблем для электростанций из-за шлакования, коррозии и загрязнения [99]. Как правило, загрязнение – это отложения нежелательных материалов на поверхностях в секциях рекуперации тепла. Термином «шлакование» обычно обозначают отложения на стенках котла или других поверхностях, подверженных преимущественно тепловому излучению.

Наконец, коррозия обусловлена взаимодействием отложений с металлической поверхностью теплообменника, что не только влечет за собой дополнительные затраты на техническое обслуживание, но и значительно сокращает срок службы установки [100]. Важно отметить, что степени развития загрязнения, шлакования и коррозии в основном зависят от состава золы и свойств минералов, выделяющихся при сжигании.

Стоит отметить, что энергетические культуры, как правило, богаты калием и кремнием.

Кремний в основном не вызывает крупных проблем, имея высокую температуру плавления (1700°C) [101], тем не менее в присутствии калия кремний легко реагирует с ним, образуя щелочные силикаты с гораздо более низкими температурами плавления (около 700°C) [102]. В работах [103, 104] выявлено, что калий кроме того имеет свойство переходить в газовую среду при сжигании.

Для изучения шлакования рассматривали следующее соотношение между K-Ca-Si , например, в работе [100] выявили, что травяная биомасса (мискантус) имеет высокие соотношения Si-Ca/K , что соответствует более низкой склонности к шлакообразованию. Предполагается, что при высоком содержании таких элементов как кремний и кальций, а также низком уровне калия, не исключается возможность уменьшения образования шлаков, тем самым делая биомассу более рентабельной для сжигания.

Еще одним из основных факторов, приводящих к образованию золошлаковых отложений, является высокая доля хлора, который, вступая в реакцию с калием, образует первичные загрязняющие соединения. Например, известно, что при нагреве летучие элементы, такие как хлор и сера, могут образовывать соли [102], что в условиях высоких температур и при наличии элементов калия и кремния приведет к быстрому росту липкого осадка [105]. Хлор играет также определенную роль в транспортировке щелочи к поверхностям нагрева, способствуя тем самым коррозии труб агрегатов и теплообменников электростанций [100, 105]. К примеру, в работе [106] исследованы шлакующие свойства лужги подсолнечника при сжигании, в ходе которого выявлено, что

топливо обладает высоким содержанием хлора и оксидов щелочных металлов в минеральной части. Исследователи заключили, что перечисленные элементы привели к нарушению работы поверхностей нагрева. Более того, авторы пришли к выводу, что интенсивное образование плотных отложений на трубах пароперегревателя связано не с плавкостными характеристиками зольного остатка. Объяснением является предрасположенность простых солей и органически связанных металлов к «выпариванию» из топлива в процессе горения и переходу в газовую фазу с последующей конденсацией в виде хлоридов в зонах с пониженными температурами [107]. Как правило, в летучей золе биомассы наблюдается наибольшее содержание хлоридов щелочных металлов (KCl , $CaCl_2$), которые при температуре газов выше $600^\circ C$ находятся на поверхности частиц в расплавленном либо в размягченном состоянии. Минимальная температура плавления тройной эвтектики $NaCl-KCl-CaCl_2$ составляет $465^\circ C$ [108]. Это говорит о том, что при температуре стенок труб поверхностей нагрева близкой $400^\circ C$ частицы золы могут прилипать к трубам и затем удерживаться на них вследствие перехода щелочных хлоридов в твердое состояние. Это обозначено основной причиной интенсивного образования плотных отложений на трубах пароперегревателя при сжигании лузги.

Образование отложений и коррозия зависят не только от свойств топлива, но и от условий сжигания (например, состава топочной среды, температуры, аэродинамики и обусловленного ею перемешивания продуктов сгорания).

В работе [109] описано образование отложений и высокотемпературная коррозия в колосниковых котлах, работающих на нескольких типичных видах биомассы. Изначально на чистой трубе неорганические пары и мелкие частицы, которые попадают на поверхность трубы в вязко-пластичном состоянии, способствуют образованию первичного осадка по всей окружности трубы. После этого инерционное воздействие крупных частиц летучей золы способствует накоплению и уплотнению отложений, но в основном на лобовой стороне трубы. Образовавшийся таким образом осадок обычно состоит из белого плотного внутреннего слоя, покрывающего всю окружность трубки, и осадка в форме

эллипса на стороне входа потока, как показано в общих чертах на рисунке 1.6. Основное отложение на стороне входа состоит из частиц летучей золы и большого количества конденсируемых солей, образующих матрицу, которая склеивает частицы летучей золы. В осадке частиц летучей золы преобладают силикаты К и К–Са.

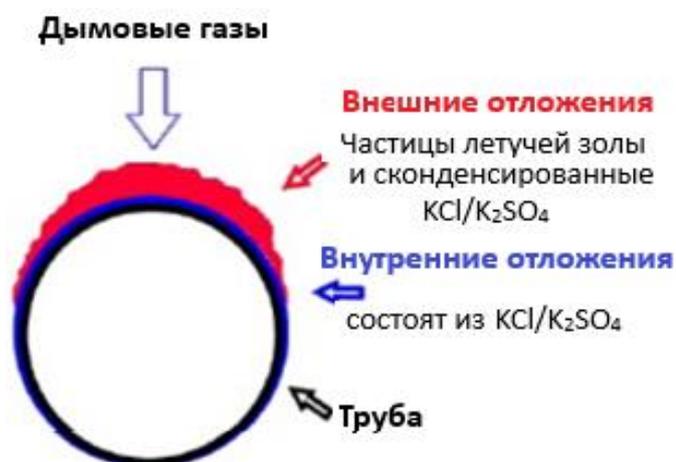


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема отложений, полученных из соломы пшеницы [110]

Механизм высокотемпературной коррозии в установках, сжигающих биомассу, представляют следующим образом [111]: коррозия труб перегревателя тесно связана с химическим составом отложения, в частности, с составом внутренней части отложения. Характерной особенностью, обнаруженной в отложениях, является наличие плотного внутреннего слоя KCl или K_2SO_4 , связанного со структурой оксида железа (Fe_xO_y). Предполагаемый механизм коррозии с участием хлора основан на его воздействии в газовой фазе на хром и железо, в результате чего образуются летучие хлориды металлов. Считается, что высокое парциальное давление хлора вблизи от поверхности трубы вызвано быстрой сульфатированием KCl до K_2SO_4 в расплаве, образованном рядом с поверхностью металла путем замены атомов натрия на атомы калия (рис. 1.7). Этот механизм может объяснить сдвиг в коррозионных свойствах по сравнению с температурой, наблюдаемой в натуральных коррозионных испытаниях. При низких температурах металла твердофазное сульфатирование происходит медленно, и металл подвергается только общему окислению. Когда система $KCl/K_2SO_4/Fe$

становится расплавленной, KCl сульфатируется в расплаве, создавая тем самым высокое парциальное давление Cl_2/HCl . Впоследствии происходит ускоренное окисление и возможная внутренняя коррозия металла. Предположительно K_2SO_4 , обнаруженный в отложениях на поверхностях нагрева котлов, работающих на соломе, появляется в основном из-за осаждения паров KCl с последующим медленным сульфатированием KCl в твердой фазе [112].

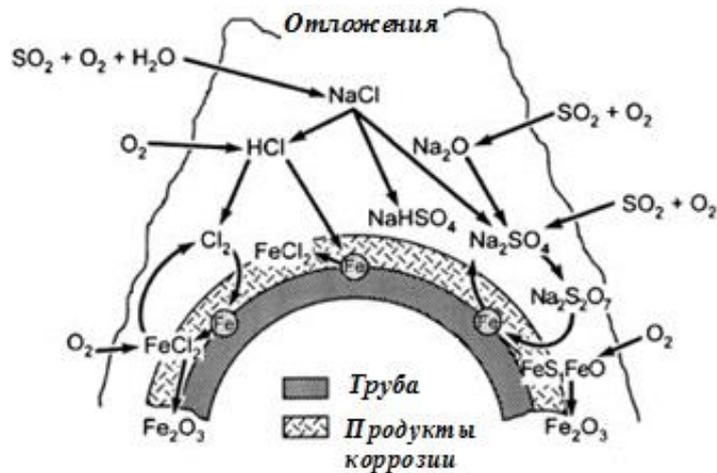


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение твердофазных реакций с участием частиц хлора в отложениях [111]

Однако предложенный авторами [111] механизм коррозии не может быть универсальным, особенно для стадии инициирования коррозии. Существуют результаты [113], показывающие, что сульфатирование не требуется для образования хлоридной коррозии в перегревателях, а также, что чистый KCl вызывает сильную коррозию даже в газовой среде без SO_2 . Например, влияние KCl на окисление аустенитной нержавеющей стали типа 304 ($\text{Fe}_{18}\text{Cr}_{10}\text{Ni}$) при 600°C в среде с 5% O_2 и в среде с 5% $\text{O}_2 + 40\% \text{H}_2\text{O}$ изучалось в работе [113]. На основании наблюдений предложен такой механизм газовой коррозии: быстрая коррозия инициируется реакцией хлорида калия с оксидом хрома, образуя хромат калия и дихлор или хлороводород.

Приведенные сведения показывают, что знание фазовых, минеральных и элементных проявлений в биомассе и их превращений во время ее сжигания или

другого термического воздействия является необходимым базисом для определения и выбора технологий и направлений энергетического использования.

1.4 Влияние минеральной части биомассы на термическую переработку

Неорганические вещества, которые являются неотъемлемой частью биомассы, обладают свойством катализатора реакций и способны значительно изменять распределение продуктов термической переработки [114]. Согласно различным исследованиям, считается, что щелочные металлы даже в небольших концентрациях могут влиять на процесс пиролиза. Например, в работе [115] при изучении пиролиза древесины высказано предположение, что натрий и калий являются более сильными катализаторами, чем кальций. Данные наблюдения нашли свое подтверждение также в работе [66], в которой показано влияние элементов на распределение продуктов пиролиза.

Исследования пиролиза, проведенные в работе [116], показали, что щелочноземельные металлы снижают температуру разложения целлюлозы (температура, при которой теряется максимальная масса $\sim 350^{\circ}\text{C}$) в большей степени, чем это наблюдается со щелочными металлами. Помимо этого в работе [117] обнаружено, что во время пиролиза оксид кальция адсорбирует CO_2 из неконденсируемых газов, к тому же способствует удержанию серы в твердом остатке. Также исследователями [118] выявлено, что смешивание оксида кальция с древесиной влияет на выход жидких продуктов при пиролизе.

Кроме того, в работе [119] обнаружено, что неорганические соединения подавляют образование смолы и способствуют вторичным реакциям образования твердого остатка. Согласно исследованию, добавление 0,14% NaOH позволяет увеличить выход твердых продуктов до 4%.

В отличие от традиционного типа пиролиза его микроволновый аналог напрямую передает молекулам или атомам внутри материала энергию, необходимую для реакций, с помощью высокочастотной электромагнитной волны [120]. При этом одним из основных факторов, влияющих на поглощение электромагнитной энергии, является состав минеральных веществ используемого

топлива. Например, уголь обычно имеет низкую способность к поглощению микроволн, несмотря на наличие относительно высокой влажности и неорганических соединений, которые быстро реагируют на микроволновое излучение [121]. Биомасса демонстрирует улучшенную способность к поглощению этого излучения, что предположительно связано с высоким содержанием летучих веществ и щелочных металлов в ее составе [122]. Некоторые оксиды металлов способны более эффективно поглощать микроволновую энергию [123] – например, оксиды железа и меди характеризуются высокой степенью взаимодействия с микроволновой энергией [124]. Как следствие, осуществление процесса пиролиза можно организовать даже при относительно низкой мощности микроволн.

Кроме того, оксиды металлов могут влиять на выход и качество продуктов во время микроволнового пиролиза топлив. Согласно исследованиям [125] повышенное содержание в топливе оксидов щелочноземельных металлов, таких как кальций и магний, или их добавление увеличивают выход газообразных продуктов, а получению жидких продуктов способствует наличие оксидов никеля и меди. Например, в работе [126] установлено, что при добавлении соединений натрия (NaOH , NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3) увеличивается выход твердого вещества, а добавка в виде NaCl увеличивает концентрацию H_2 и снижает концентрацию CO в газе, получаемом при микроволновом пиролизе опилок сосновой древесины.

При добавлении смеси оксидов различных металлов в деминерализованный осадок сточных вод в процессе микроволнового нагрева обнаружено, что наличие Fe_2O_3 препятствует разложению целлюлозы и лигнина при температурах выше $240\text{ }^\circ\text{C}$, в результате чего увеличивается выход твердого остатка [127]. Добавление CaO , напротив, способствует первоначальному разложению гемицеллюлозы при низких, а также разложению лигнина при высоких температурах, что приводит к количественному увеличению жидких и газообразных продуктов СВЧ-пиролиза.

Вышеперечисленные исследования показывают, что даже достаточно близкое к минимальному количество неорганических веществ способно в

значительной степени изменить процесс выхода продуктов и влиять на термическую переработку.

1.5 Постановка задач исследования

Представленный обзор работ по состоянию изученности энергетического использования биомассы в мире, технологий для её сжигания, а также проблем, влияющих на эффективность её вовлечения в топливно-энергетический баланс, позволяет сделать соответствующие выводы:

– в связи с глобальным потеплением и ухудшением экологической ситуации в мире актуален переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике;

– использование биомассы позволяет повысить энергетическую безопасность территорий регионов и снизить их зависимость от ввозимых извне энергоресурсов;

– вовлечение биомассы в топливно-энергетический комплекс является эффективным способом утилизации отходов, занимающих большие площади и несущих экологический урон природной среде;

– при энергетическом использовании биомассы посредством сжигания традиционными методами возникают сложности, связанные с ее специфическими свойствами;

– в процессе сжигания или термической переработки биомассы вероятны преобразования её минеральной части, приводящие к шлакованию и коррозии поверхностей нагрева энергоустановок.

По причине того, что в России немалая часть территорий относится к энергодефицитным, существует проблема региональной энергетической безопасности. Многие регионы находятся в отдалении от централизованного энергоснабжения, в связи с чем их энергообеспечение происходит за счет привозного топлива. Как следствие, затраты на транспортировку топлива сказываются на тарифах энергоснабжения. К такой категории субъектов РФ относится Томская область, в которой основные энергетические объекты (ТЭС, районные и муниципальные котельные) работают на привозном топливе из

Кузбасса и Красноярского края, а 30% территории и вовсе имеют децентрализованное энергоснабжение за счет дизельных электростанций [128], работающих на дорогостоящем и тоже поставляемом топливе. В сложившейся ситуации в качестве предпочтительного направления повышения экономической эффективности и энергетической безопасности Томской области уместно рассматривать использование собственных местных возобновляемых энергоресурсов – биомассы. Тем более, что на ее территории сосредоточены существенные запасы биоэнергетических ресурсов от общего количества в РФ. Например, накопившиеся и постоянно прирастающие отходы лесопромышленного комплекса, благодаря тому, что 61% площади территории покрыта лесами [129]. Кроме того, на территории области находятся около 100 сельскохозяйственных организаций, более 600 крестьянско-фермерских хозяйств, которые ежегодно образуют примерно 1,6 млн т органических отходов [130]. Большая часть отходов сельского хозяйства приходится на растениеводство – 51%, на свиноводство – 19% и на птицеводство и скотоводство по 15% [131]. Необходимо добавить, что на территории Томской области расположено около 26% всех торфяных ресурсов России [132], которые также могут быть использованы для энергоснабжения региона.

Следует отметить, что в зависимости от различных факторов каждый регион имеет свой специфический набор биомассы, в связи с этим и характеристики отходов могут изменяться в широком диапазоне. Как уже было упомянуто ранее, биомасса одного и того же вида может иметь различающиеся показатели характеристик в зависимости от условий хранения и климата.

Ранее Смольяниновым С.И., Масловым С.Г., Бернатонисом В.К., Бернатонисом П.В., Завориным А.С., Стрижаком П.А., Казаковым А.В., Табакаевым Р.Б., Сыродоем С.В. и др. изучались многие разновидности биомассы Томской области. Выполненные исследования были направлены на изучение их общих теплотехнических характеристик и состава, разработку способов энерготехнологической переработки в твердые и газообразные продукты. В этих исследованиях, как правило, не затрагивали особенности минералогического

состава биомассы, от которого, как было показано выше, зависят практически все или многие потребительские показатели топлива, в том числе склонность к шлакованию топливосжигающих устройств и коррозионная активность продуктов сгорания.

В связи с этим очевидна необходимость изучения минеральной части биомассы применительно к технологиям топливосжигания и термопереработки, а также разработки способов предотвращения или снижения шлакования при энергетическом использовании биомассы.

Исходя из поставленной цели, основными задачами настоящей работы являются:

1) разработка методической и лабораторной базы для проведения комплексного изучения минеральной части биомассы.

2) комплексное исследование характеристик минеральной части биомассы различного происхождения и расширение базы данных о её составе и свойствах.

3) определение основных свойств компонентов биомассы различной степени минерализации и состава для установления существенных особенностей формирования зольного остатка.

4) разработка рекомендаций для энергетического и теплотехнологического использования биомассы, учитывающих установленные особенности её минеральной части.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ЛАБОРАТОРНАЯ БАЗА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Обоснование выбора и описание объектов исследования

В ходе исследования рассмотрено несколько видов биомассы Томской области различного происхождения (рис. 2.1): низинный торф с месторождения Суховское, отходы лесопромышленного комплекса (сосновые опилки, щепа из различных пород древесины), отходы сельского хозяйства (солома), отходы мукомольного производства (некондиционные пшеничные отруби), отходы кондитерской фабрики (скорлупа кедровых орехов).



Рисунок 2.1 – Исследуемые образцы биомассы: а) отходы мукомольного производства (ОМП); б) солома; в) скорлупа кедровых орехов; г) суховской торф; д) сосновые опилки; е) щепа

Значимое место в экономике России занимает агропромышленный комплекс, в результате деятельности которого в больших объемах накапливаются побочные продукты растительного происхождения: солома, отруби и т.д.

Некондиционные отруби, используемые в исследовании, являются побочным продуктом процесса помола пшеницы на одном из мукомольных предприятий, расположенном вблизи Томской области в транспортной доступности. В настоящее

время существует несколько возможностей утилизации остатков отработанного зерна. Например, отруби используют в качестве добавки в отдельные пищевые продукты, корма птиц и животных. Однако существуют ограничения по количеству добавки отрубей в кормовом рационе: доля отрубей не должна превышать 14-20% [133, 134], поскольку их чрезмерное содержание в корме приводит к различным заболеваниям внутренних органов животных и увеличению их размера. Более того, срок хранения пшеничных диетических отрубей при соблюдении норм по сушке зерна или применения химического консервирования не превышает 2 месяцев [135]. При более продолжительном хранении высока вероятность образования патогенной микрофлоры и накопления токсичных веществ, которые оказывают негативное воздействие на природную среду [136]. Использование отрубей (после перегнивания) в качестве удобрения в почву имеет временные ограничения, поскольку большую часть года на пахотных землях имеются посадки, а в зимнее время земляной удобряемый слой покрыт снегом.

Ежегодный потенциал накопления соломы зависит от урожая зерна: по оценке специалистов [137, 138], ежегодно при сборе тонны зерна образуется около 400 кг соломы, и в среднем это составляет около 100 млн т. Часть соломы находит своё применение в качестве корма и подстилки для скота, а также в садоводстве и строительстве как теплоизоляционный материал. Однако основная часть соломы утилизируется экономически и экологически нецелесообразно. К примеру, сжигается непосредственно на полях, что является одним из самых экологически вредных способов утилизации: во-первых, выжигается верхний плодородный слой гумуса; во-вторых, происходит истребление полезных насекомых. К тому же, это считается нарушением природоохранного законодательства [139]. Иной метод утилизации соломы – запахивание в почвенный слой, представляется более рентабельным. Однако ведет к проблемам с азотным питанием выращиваемых в дальнейшем культур, поскольку целлюлозо-разрушающие микроорганизмы соломы потребляют почвенный азот [140].

Необходимо также затронуть региональную проблему накопления отвалов в виде отходов переработки кедровых орехов – скорлупы. По оценке экспертов [141],

ежегодно образуется примерно 5-8 млн т скорлупы кедрового ореха. Поскольку на территорию Сибирского региона приходится до 80% мировых запасов кедровой сосны, в год добывается 10-12 млн т орехов. В связи с тем, что скорлупа кедрового ореха составляет большую часть от веса самого ореха (около 51-59% [142-144]), при переработке скапливается огромное количество отходов, которым необходимо эффективное применение.

В качестве перспективного топлива для выработки тепловой и электрической энергии в Томской области может рассматриваться торф. Это обусловлено тем, что Томская область занимает второе место в стране по запасам торфа – 32 млрд т [145]. Основными торфяниками являются месторождения – Суховское и Аркадьевское, обладающие низинным типом торфа со схожей степенью разложения и теплотехническими характеристиками. В настоящей работе рассмотрен торф, отобранный с месторождения Суховское (село Бакчар) на глубине до 1 м. Месторождение обладает запасами торфа в 55,5 млн т и на данный момент осушено, что делает его перспективным для разработки.

Рассмотрены отходы лесопромышленного комплекса – сосновые опилки и щепа из различных пород древесины, которые также необходимо эффективно утилизировать. Учитывая, что Россия является мировым лидером по площади лесов, на её территории каждый год образуется большой объем древесных отходов в лесной и лесоперерабатывающей промышленности [146]. Необходимо отметить, что 40% лесного фонда РФ приходится на Сибирь, при этом на территории Томской области сосредоточено 2,8 млрд м³ лесных массивов [147]. В основном, ресурсы представлены темнохвойными лесами (ель, пихта, кедр), а также преобладают сосновые и лиственные леса [148]. Согласно различным данным, в среднем 50% от исходного сырья приходятся на отходы, которые частично разлагаются при длительном хранении на свалках с токсичным выделением для растений и животных, тем самым оказывая негативное воздействие на экосистему [149].

В связи с вышеизложенным очевидно, что обладание в регионе энергетическим потенциалом в виде биомассы различного происхождения

формирует приоритетное направление для развития малой энергетики, в которой нуждаются множество отдаленных населенных пунктов Томской области.

2.2 Определение теплотехнических характеристик

Приготовление исследуемых образцов производили по стандартной методике – ГОСТ Р 56884-2016 «Биомасса. Стандартная практика приготовления проб для компонентного анализа». Биомасса и полученные при разделении фракции выдержаны до воздушно-сухого состояния и проанализированы согласно следующим методикам, утвержденным соответствующими государственными стандартами (ГОСТ): влажность – по ГОСТ Р 52917-2008 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе» и ГОСТ Р 52911-2008 «Топливо твердое минеральное. Методы определения общей влаги», выход летучих веществ – по ГОСТ Р 55660-2013 «Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ». Зольность торфа определяли согласно ГОСТ 11306-2013 «Торф и продукты его переработки. Методы определения зольности». Для остальных видов биомассы применен ГОСТ Р 56881-2016 «Биомасса. Определение зольности стандартным методом». Принципиальная разница использованных стандартов в части определения зольности заключается в предписанных параметрах процедуры анализа (температура, скорость, время). Определение теплоты сгорания осуществляли при помощи калориметра АБК-1 (РЭТ, Россия) согласно ГОСТ 147-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания». Элементный состав образцов (C , H , N , S) устанавливали при помощи анализатора Vario Micro Cube (Elementar, Германия). Непосредственно перед каждым анализом проводили проверку работоспособности прибора по стандартному образцу Sulfanilamide ($C=41,68\%$; $H=4,04\%$; $N=8,05\%$; $S=18,47\%$).

Содержание кислорода определяли по остатку, % масс.:

$$O^{daf} = 100\% - C^{daf} - H^{daf} - N^{daf} - S^{daf},$$

где C^{daf} , H^{daf} , N^{daf} , S^{daf} – содержание углерода, водорода, серы и азота в сухой беззольной (горючей) части биомассы.

Результаты определения характеристик пересчитывали с учетом содержания диоксида углерода карбонатов, установленного ускоренным объемным методом согласно ГОСТ 13455-91 «Топливо твердое минеральное. Методы определения диоксида углерода карбонатов».

2.3 Исследования зольного остатка

Данные о составе и свойствах золы важны в проектировании и эксплуатации энергоустановок. Эти параметры являются значимыми для обеспечения оптимального режима и надежности работы котельных и энерготехнологических агрегатов, при выборе оборудования для систем шлакоудаления и золоулавливания [150, 151].

2.3.1 Определение характерных температур плавкости золы

В настоящее время общепринятым показателем, характеризующим свойство золы формировать шлаковые образования, является плавкость зольного остатка [152]. Плавкостные свойства золы оцениваются температурными характеристиками, при которых зола постепенно переходит из твердого в размягченное и затем расплавленное состояние в процессе нагрева в окислительной воздушной среде.

В данной работе характерные температуры плавкости золы определялись с помощью экспериментальной установки согласно ГОСТ 2057-94 с некоторым дополнением. Предварительно из зольного остатка изготавливали образец в форме трехгранной пирамиды. Для этого золу измельчали, смешивали с 10%-ым раствором декстрина в дистиллированной воде до состояния однородной массы. Полученную смесь выкладывали в специально изготовленную форму для затвердевания. Затем готовую пирамиду извлекали из формы и размещали на платиновой пластине. При определении характерных температур плавкости золы пластину с пирамидой помещали в печь (рис. 2.2). Печь (1) с расположенными внутри пирамидами (9) нагревали до температуры 1500°C со скоростью 10-15°C в минуту. Максимальная температура нагрева печи ограничена диапазоном работы контрольной термопары типа ПП-1 (рис. 2.2, поз. 8). Измерение температуры в зоне

расположения пирамид осуществляли при помощи термопары (7) градуировки ВР-1 в комплекте с высокоточным ампервольтметром РС500а (Япония) и контрольной термопары (8) ПП-1 в комплекте с мультиметром Щ 4313 (Россия). Температуру холодных концов перечисленных термопар измеряли при помощи термометра 902 С (Китай) с термопарой ХА для снижения погрешности измерения.

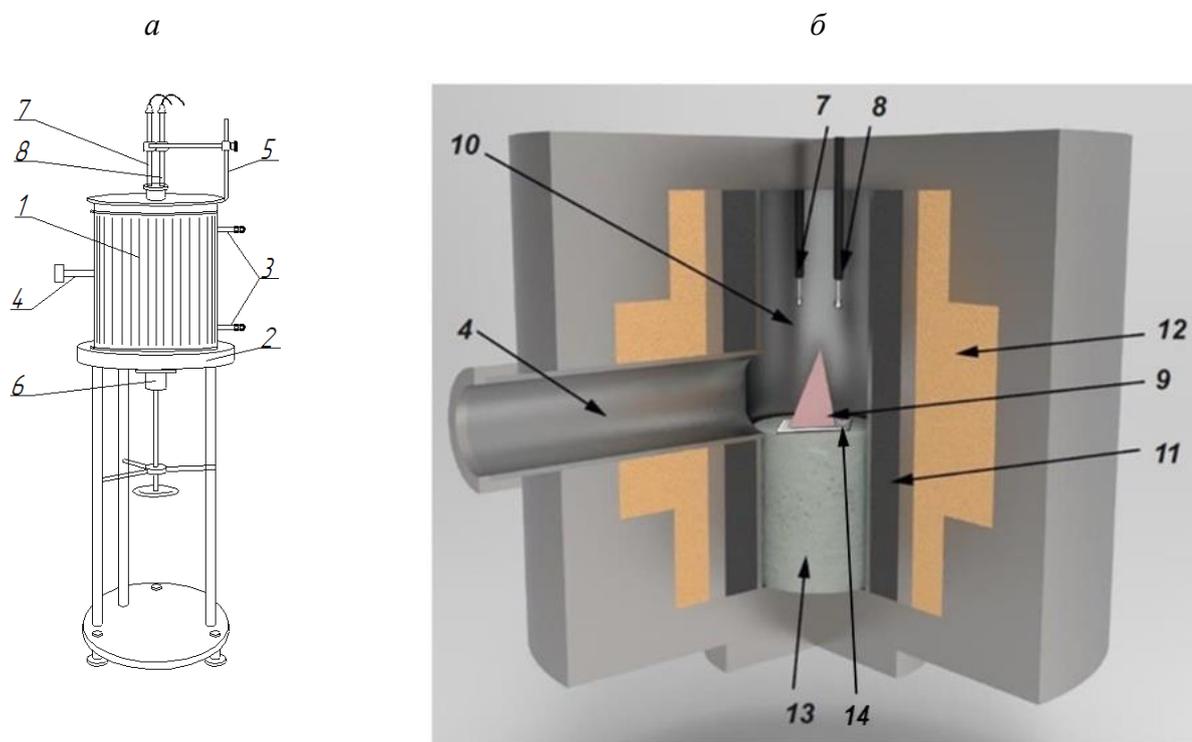


Рисунок 2.2 – Экспериментальная установка: *а)* общий вид установки; *б)* продольный разрез рабочего участка печи: 1 – криптоловая печь; 2 – подставка; 3 – тоководы; 4 – визирная трубка; 5 – кронштейн для термопары; 6 – шток с винтом; 7 – термопара; 8 – контрольная термопара; 9 – пирамидка из золы; 10 – жаровая труба; 11 – криптоловая засыпка; 12 – шамотная крошка; 13 – муфельная подставка; 14 – платиновая пластина.

При нагреве пирамиды (9) происходит постепенное изменение её формы, описываемое тремя стадиями деформации: начало деформации (t_A), размягчение (t_B) и переход в жидкоплавкое состояние (t_C).

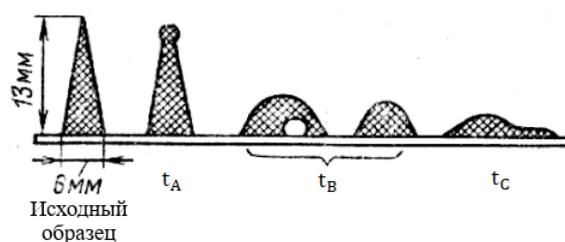


Рисунок 2.3 – Изменение зольного остатка в различных стадиях деформации

В процессе эксперимента регистрируются температуры, при которых наблюдаются изменения, характерные для каждой из стадий.

2.3.2 Анализ химического состава золы

Состав макрокомпонентов зольного остатка (SiO_2 , SO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO и MgO , TiO_2) определяли согласно ГОСТ 10538-87 «Топливо твердое. Методы определения химического состава золы». Для определения содержания оксидов кремния (SiO_2) и серы (SO_3) в образце применялся гравиметрический (весовой) метод. Комплексометрическим методом определяли содержание оксидов алюминия (Al_2O_3), железа (Fe_2O_3), кальция (CaO) и магния (MgO). Для определения содержания TiO_2 использован спектрофотометрический метод.

Содержание оксидов марганца, фосфора, калия и натрия в золе устанавливали при помощи рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-720-p (Shimadzu, Япония). Для этого зола прессовалась в цилиндрический брикет размерами 20×10 мм. Влажность анализируемого образца золы соответствовала воздушно-сухому состоянию (W^a менее 3%). Пересчет полученных значений на оксидную форму в % осуществляли согласно рекомендациям ГОСТ 10538-87:

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \text{P}/0,4365,$$

$$\text{Mn}_3\text{O}_4 = \text{Mn}/0,7203,$$

$$\text{Na}_2\text{O} = \text{Na}/0,7419,$$

$$\text{K}_2\text{O} = \text{K}/0,8301,$$

где P, Mn, Na, K – доля элементов в зольном остатке, определенная посредством рентгенофлуоресцентного анализа.

2.3.3 Дифференциальный термический анализ

Термический анализ применяется для изучения свойств вещества и физико-химических процессов, происходящих при нагреве [153]. Одним из преимуществ данного метода является проведение измерений при высоких температурах. Суть метода заключается в фиксировании термических кривых изучаемого образца на термограмме во время фазовых превращений.

В настоящей работе в качестве составляющих термического анализа проведены термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), необходимые для исследования сложных фазовых превращений, происходящих в минеральной части биомассы.

Анализ биомассы и зольных остатков выполняли на микротермоанализаторе STA 449 F5 Jupiter (Netzsch, Германия). Параметры проведения анализа: масса каждой пробы составляла 20 мг, скорость нагрева образцов – 10°C/мин, среда – аргон, температурный интервал нагрева от 30 до 1000°C.

Перед проведением экспериментов микротермоанализатор калибровался по входящим в состав его поставки стандартным образцам: индий (температура плавления 156,6°C), олово (температура плавления 231,9°C), висмут (температура плавления 271,4°C), цинк (температура плавления 419,5°C), алюминий (температура плавления 660,3 °C), серебро (температура плавления 951,5°C), золото (температура плавления 1064,2°C). Коррекция базовой линии ТГ выполнена по данным, полученным на пустом тигле.

2.4 Рентгеновские методы изучения минеральной части

2.4.1 Рентгенофлуоресцентный анализ

Метод энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа позволяет получить достоверную информацию об элементном составе сложных образцов независимо от их агрегатного состояния и происхождения. Наличие элемента распознается по характерным спектральным линиям при облучении вещества рентгеновскими лучами. Согласно высоте пика линий выявляют концентрацию элемента.

Для определения содержания макро- и микроэлементов в биомассе использовали спектрометр EDX-720-P (Shimadzu, Япония). Предварительно пробы измельчали до размера фракций 0,2–1,0 мм, после чего спрессовывали при нагреве до 140°C в брикеты цилиндрической формы диаметром 10 мм и высотой 20 мм. Влажность полученных брикетов при достижении воздушно-сухого состояния не превышала 3%.

Перед началом анализа спектрометр предварительно калибровался по стандартному образцу ЛГ58 (ГСО 8876-2007) и чистым химическим веществам, спрессованным в виде таблеток: CaCO₃, KNO₃, NaNO₃, MgO (размеры таблеток соответствуют размерам образцов для изучаемых топлив). После калибровки спектрометр проверялся по стандартному образцу 1303 (ГСО 4437-88/4341-88). Состав перечисленных стандартных образцов приведен в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Паспортный состав стандартных образцов (массовая доля элементов в процентах)

Индекс стандартного образца	Si	Mn	P	Ni	Cu	Cr	Al	Fe
	мас. %							
1303	0,21	3,04	0,087	1,19	58,3	–	0,92	–
ЛГ58	0,292	0,99	0,0135	4,26	0,388	23,4	–	67,01

2.4.2 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ позволяет определить состояние (кристаллическое, аморфное, аморфное с кристаллическими включениями) и фазовый состав вещества путем дифракции направленного на исследуемый образец пучка рентгеновских лучей. Идентификация включений происходит по сопоставлению полученных отраженных спектров с эталонными рентгенограммами [154].

Рентгеновская дифрактометрия исследуемой биомассы (XRD) проводилась с использованием дифрактометра Shimadzu XRD7000 (CuK α -излучения) с счетчиком монохроматора Shimadzu CM-3121. Качественный рентгеновский анализ

проводился с использованием базы данных PDF2+. Влажность анализируемого образца соответствовала воздушно-сухому состоянию (W^a менее 3%).

2.5 Сканирующая электронная микроскопия

Использование компьютерных электронных микроскопов позволяет определить состав отдельных минеральных включений, их размеры и количество включений различного состава. Изучение распределения в образцах и морфологического состава минеральных включений производили с помощью электронных микроскопов TM 3000 (Hitachi, Япония) и VEGA 3 SBU (TESCAN, Чехия).

2.6 Разделение по плотности

Седиментация позволяет получить фракции, существенно различающиеся по содержанию минеральной и органической частей, имеющие разнообразный состав и характеристики. Ранее данный метод использовался в мировой практике для изучения минеральной составляющей углей [155, 156]. В настоящей работе впервые метод седиментации, интенсифицированный центрифугированием в тяжелых жидкостях, применен для различных видов биомассы.

Как известно [157], минеральная часть топлива представляет собой полиминеральную систему, состоящую из внешних и внутренних компонентов. В основном внешняя составляющая сформирована привнесенными фрагментами неорганических веществ. Внутренняя составляющая минеральной части представлена в виде органоминеральных комплексных соединений, которые равномерно распределены во всей органической части, и для их выделения требуются дополнительные методы. В связи с этим для изучения внешней и внутренней составляющих минеральной части применяется метод разделения в тяжелых жидкостях с различной плотностью. Метод основан на подборе жидкости с необходимой плотностью для выделения из топлива: органической составляющей, практически не имеющей минеральных примесей в составе, органоминеральных сростков различного состава и собственно минеральных

примесей. При разделении угля широкое распространение получил раствор хлористого цинка, преимущество которого заключается в легкости получения растворов большой и малой плотности, путем добавки или выпаривания воды [158]. Однако существуют негативные факторы использования данных жидкостей, такие как химическое воздействие на некоторые составные части топлива (в основном на карбонаты) и необходимость тщательной промывки разделенных продуктов.

В связи с этим в работе использованы жидкости на основе бензола, бромформа и четыреххлористого углерода, которые легко испаряются, не требуют промывки и не оказывают существенного химического воздействия на исследуемые образцы. Опыт использования выбранных органических растворов прошел успешную апробацию в работах Заборина А.С. [155], Алехновича А.Н. [156].

Подготовка проб для разделения является важным аспектом. Применительно к настоящему исследованию торф дробили на щековой дробилке ДГЩ 160/100 (Россия), после чего его измельчали в планетарной мельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия) до пылевидного состояния – размер частиц менее 90 мкм. Остальные виды биомассы измельчали на высокооборотной мельнице типа МАП-2 (Россия) до аналогичного размера частиц. Выбранный диапазон частиц считается оптимальным и не оказывающим влияния на погрешность процесса фракционирования согласно работе [159].

Для фракционного разделения торфа согласно рекомендациям [160] использовали жидкости с плотностью 1400, 1600, 1800, 2280 и 2860 кг/м³. Получение жидкостей необходимой плотности осуществляли смешиванием различных органических растворов в соответствующих объемах (табл. 2.2).

Таблица 2.2 – Состав тяжелых жидкостей различной плотности для торфа

Плотность жидкости, кг/м ³	Объемная доля четыреххлористого углерода, %	Объемная доля бензола, %	Объемная доля бромформа, %
---------------------------------------	---	--------------------------	----------------------------

1400	73	26	-
1600	98	-	2
1800	79	-	21
2280	42,6	-	57,4
2860	0,2	-	99,8

Для разделения других изучавшихся видов биомассы использовали жидкости с плотностью 1400, 1450, 1490 кг/м³. Выбор этих значений обусловлен плотностью основополагающих веществ биомассы, таких как гемицеллюлоза, целлюлоза, лигнин [161, 162]. Объемные доли жидкостей указаны в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Состав жидкостей различной плотности для разделения биомассы (солома, щепы, опилки, мукомольные отходы, скорлупа кедровых орехов)

Плотность жидкости, кг/м ³	Объемная доля четыреххлористого углерода, %	Объемная доля бензола, %
1400	73	26
1450	79,7	20,3
1490	85	15

Полученные значения плотности проверяли весовым и пикнометрическим методом.

Для ускорения процесса разделение всех видов биомассы осуществляли в лабораторной центрифуге С2203 (Liston, Россия) при 2000 об/мин в течение 15 минут с отделением вначале более легких частиц (плотность 1400 кг/м³) и разделением оставшейся части на другие фракции. Масса разделяемой на фракции пробы в единичном эксперименте составляла 120 г, которая равномерно распределялась по четырем емкостям центрифуги объемом 200 мл. Отделение фракций от жидкости осуществляли фильтрованием через бумажные обеззоленные фильтры (зольность 0,1%). После фракционирования полученные продукты высушивали при 80°С для удаления остатков разделяющих их жидкостей, далее определяли выход и зольность фракций.

Для всех полученных фракций проведены аналогичные исследования по стандартам и методикам, как и для исходной биомассы.

Достоверность результатов разделения проверяли по материальному балансу (сравнением значений зольности исходной биомассы и суммы зольных остатков от каждой фракции):

$$A_0^d = \sum_{i=C}^{n=B} \frac{(\omega_i \cdot A_i^d)}{100},$$

где A_0^d – зольность исходной биомассы, %; ω_i – выход фракции после разделения по плотности, %; A_i^d – зольность соответствующей фракции, %; B – наибольшая плотность фракции в рассматриваемой биомассе, кг/м³; C – наименьшая плотность фракции в рассматриваемой биомассе, кг/м³.

2.7 Сжигание биомассы в смесевых комбинациях

Согласно [163-167] существуют несколько подходов для предотвращения образования шлаковых отложений в процессе сжигания биомассы. В основном это добавление примесей к топливу, использование топливных композиций (смешивание нескольких видов топлива), вымывание проблемных элементов из топлива перед сжиганием. Однако подобрать добавку с активным химическим составом, позволяющим повысить температуру плавления золы, и с экономически привлекательной стоимостью достаточно сложно. Например, использование промывки биомассы предполагает большие затраты на последующую сушку перед сжиганием топлива. Среди этих методов наиболее перспективным с экономической точки зрения является создание топливных композиций, поскольку при использовании этого метода не предвидится сравнительно много дополнительных затрат. Затраты на второй вид топлива будут частично или полностью компенсированы за счет экономии основного вида.

В связи с вышеизложенным в работе рассмотрено смесевое сжигание нескольких видов рассматриваемой биомассы в различных соотношениях. Для

этого спланированы лабораторные исследования, затем испытания по сжиганию на экспериментальном стенде.

2.7.1 Лабораторные аналитические исследования

Предварительно оба комбинируемых вида биомассы по отдельности измельчались в планетарной мельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия) до пылевидного состояния (размер частиц менее 200 мкм). После тщательного перемешивания проб методом квартования изготавливались топливные композиции, основу которых составляло сочетание низкоплавкого и тугоплавкого видов биомассы. Тугоплавкий вид биомассы добавлялся в количестве 1, 2, 3, 4 и 5%. Сжигание осуществлялось в муфельной печи при температуре 815°C аналогично условиям стандарта ГОСТ Р 55661-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение зольности», применяемого для определения зольности в твердых видах органического топлива.

2.7.2 Экспериментальная установка сжигания

Для изучения поведения минеральной части биомассы в процессе сжигания разработан экспериментальный огневой стенд (рис. 2.4), имитирующий температурные условия топочной камеры котлов. Стенд состоит из камеры сгорания (1), обогреваемой электронагревателем (2), шнековой системы подачи топлива (3), компрессора (4) для подачи воздуха, ротаметра (5), термопары (6) и регистратора температуры (7).

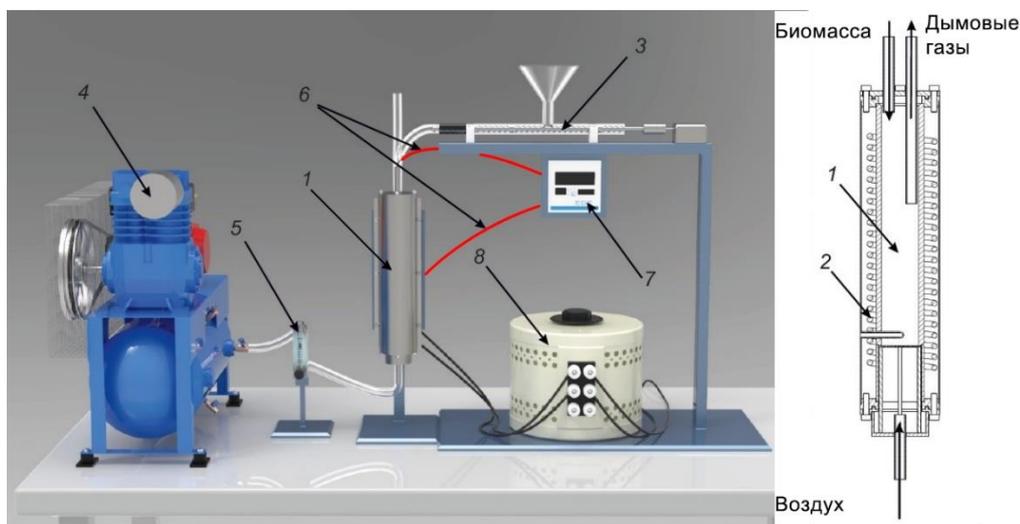


Рисунок 2.4 – Схема огневого экспериментального стенда: 1 – камера сгорания, 2 – электронагреватель с системой регулировки, 3 – шнековая система подачи топлива; 4 – компрессор; 5 – ротаметр; 6 – термопары; 7 – регистратор температуры РМТ 5104 (Элемер, Россия) 8 – автотрансформатор

Эксперимент осуществлялся следующим образом. Исследуемую биомассу или топливную композицию засыпали в бункер шнековой системы подачи топлива (имитирующую подачу топлива в топку котла) (3), предварительно измерив её массу и влажность. Камеру сгорания (1) нагревали при помощи электронагревателя (2) до температуры завершения реакций горения биомассы (t_{ig}). Для определения данной температуры предварительно использовали дифференциальный термический анализ. По термограмме, согласно полученным термическим кривым анализа идентифицировали температуру завершения реакций горения (t_{ig}). Определяли её путем пересечения вспомогательных линий, полученных при одновременном изменении сигналов ТГ и ДСК, связанных с окончанием реакции.

При достижении температурой в камере сгорания, измеряемой термопарами (6) и регистратором температуры (7), значения t_{ig} , осуществляли подачу воздуха (4 литра в минуту) при помощи компрессора (4). Одновременно с этим включали систему подачи топлива (3), обеспечивающую его поступление в камеру сгорания (1) в количестве 1,1 г в минуту. Внутри камеры сгорания топливо воспламенялось, о чём свидетельствовало повышение температуры выше значения t_{ig} . Электронагреватель (2) отключали. Дымовые газы покидали камеру сгорания (1) в воздушную среду.

Продолжительность эксперимента составляла 30 минут, после чего подачу топлива прекращали, а подача воздуха продолжалась до снижения температуры внутри топочной камеры до 300°C. После охлаждения стенда до комнатной температуры реактор разбирали, твердый остаток извлекали, определяли зольность и изучали структуру остатка с помощью сканирующей электронной микроскопии.

2.8 Термическая переработка и гранулирование

Как известно, насыпная плотность большинства видов биомассы достаточно низкая, её структура в естественном состоянии рыхлая, неоднородная, что приводит к сложностям с хранением, транспортировкой и энергетическим использованием [168]. Для повышения плотности биомассы в основном используют уплотнение-формование, что увеличивает объемную плотность энергии, снижает транспортные расходы, тем самым превращая её в более высококачественные биотопливные продукты [169]. Однако для достижения высоких прочностных показателей брикетов/пеллет существует необходимость использования различного вида связующих веществ, которые, в свою очередь, увеличивают стоимость гранулирования [170].

Как отмечено ранее, у некоторых видов биомассы наблюдается спекание зольного остатка при низких температурах. Данная специфика поведения минеральной части отрубей может привести к повышению прочностных характеристик брикетированного биоугля. С возможностью сокращения расходов на связующие вещества, обычно используемые для упрочнения брикетов.

2.8.1 Процесс гранулирования

Прессование образцов проводилось на лабораторной установке, представленной на рисунке 2.5. Лабораторная установка состоит из гидравлического пресса (4), манометра для контроля давления (5), пресс-формы с диаметром 20 мм (1), обмотанной нагревательным элементом (2). Температура нагрева регулировалась автотрансформатором (3), для регистрации температуры используются термопары (6), подключенные к высокоточному многоканальному измерителю температур ТМ 5104 (7).

Получение гранул проводилось следующим образом: исследуемые образцы в исходном состоянии загружались в пресс-форму и спрессовывались при нагреве до температуры 140°C в брикеты цилиндрической формы.

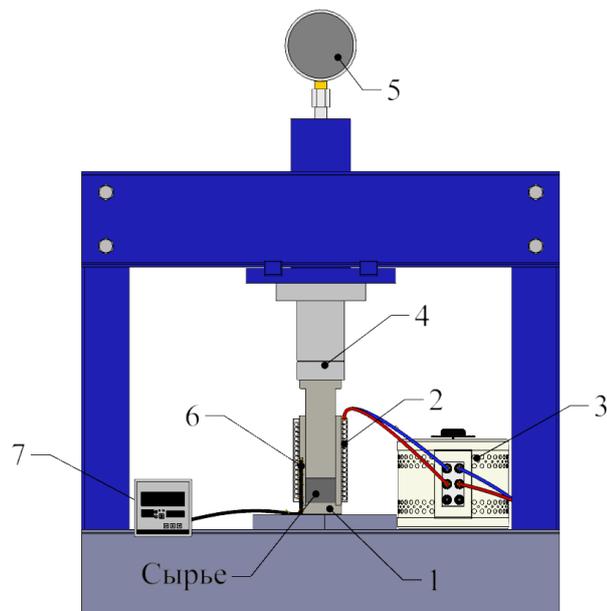


Рисунок 2.5 – Лабораторная установка для получения спрессованных образцов: 1 – форма; 2 – нагревательные элементы; 3 – автотрансформатор; 4 – гидравлический пресс Т61220F; 5 – манометр; 6 – термопары; 7 – высокоточный многоканальный измеритель температур ТМ 5104 (Элемер, Россия)

2.8.2 Термическая переработка спрессованных образцов

Для проведения эксперимента полученные пеллеты загружали в реактор (рис.2.6), который после этого закрывали и продували инертным газом (аргон) с расходом 2,5 л/мин в течение 5 минут. После этого реактор помещали в лабораторную печь, которую нагревали до температур 500, 800, 950°C со скоростью 10°C/мин. В процессе нагрева реактор продували аргоном с расходом 1,0 л/мин с периодичностью 10 минут. После достижения конечной температуры реактор с брикетом выдерживали в течение двух часов для окончания реакций разложения сырья в потоке аргона. Температуру в реакторе контролировали с помощью нескольких термопар. Образующиеся в ходе эксперимента жидкие и газообразные продукты покидали реактор через выходное отверстие. По окончании эксперимента печь отключали и остужали реактор до комнатной температуры естественным образом, после чего извлекали полученные брикеты.

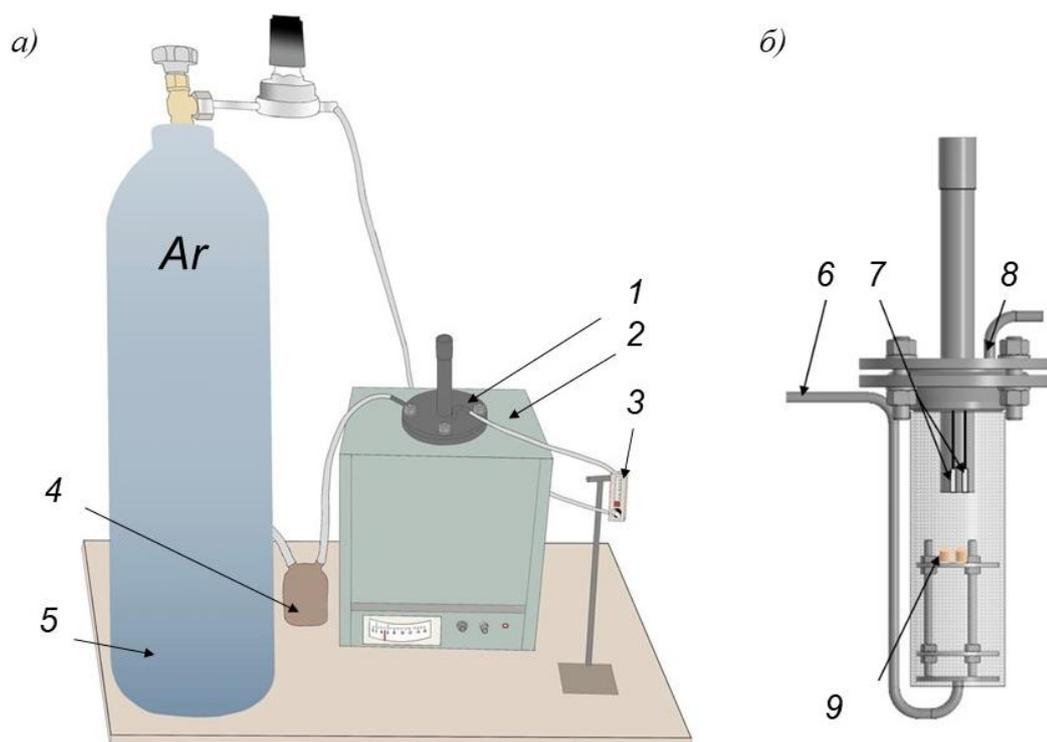


Рисунок 2.6 – Лабораторная установка для проведения термической переработки брикетированной биомассы (а); реактор (б): 1 – реактор; 2 – лабораторная печь; 3 – расходомер; 4 – резервуар для жидких продуктов пиролиза; 5 – баллон с инертным газом (аргон); 6 – подвод инертного газа; 7 – термопары; 8 – выход жидких и газообразных продуктов пиролиза; 9 – пеллеты

2.8.3 Испытания на прочность при истирании

Для оценки механических характеристик брикетов проведены испытания на истирание согласно ГОСТ 34090.1-2017 «Биотопливо твердое. Определение механической прочности пеллет и брикетов». Согласно данному методу, предварительно взвешенные пеллеты помещали во вращающийся короб, который затем с помощью привода вращали в течение 10 минут, достигая 500 оборотов. Во время теста происходит опрокидывание и сдвиг гранул с истиранием друг об друга и об стенку короба, в результате чего образуются мелкие частицы. После перемешивания содержимое высыпали и просеивали, при этом удаляя частицы с размером менее 3,15 мм. Массу брикетов до начала испытания и после контролировали на высокоточных весах с дискретностью 0,1 мг.

Механическую прочность брикетов рассчитывали по формуле (на рабочее состояние), %:

$$DU^r = \frac{m_a}{m_0} \cdot 100, \quad (1)$$

где m_a – масса образца после испытания и просеивания, г; m_0 – масса образца до испытания (начальная масса), %.

2.9 Оценка погрешности измерений

Оценку погрешности результатов измерений, полученных согласно нормативным методикам ГОСТ, проводили с учетом показателя воспроизводимости [171], согласно которому доверительный интервал определяется по формуле:

$$\Delta_{в(н)т} = \pm 1,96 \cdot \sigma_{R_m}, \%$$

где $\sigma_{R_m} = \frac{R_m}{Q(P;n)}$ – показатель воспроизводимости методики анализа, %;

R_m – показатель воспроизводимости методики анализа в виде предела воспроизводимости;

$Q(P; n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n и доверительной вероятности P (при $n=2$ и $P=0,95$, $Q(0,95; 2) = 2,77$ [171]).

Для оценки качества результатов, полученных путем прямых измерений с многократными наблюдениями, применяются статистические методы оценки погрешности измерений по алгоритму, изложенному в [172], согласно которому при статистической обработке группы результатов измерений следует выполнить следующие операции (таблица 2.4):

- исключить грубые погрешности;
- вычислить среднее арифметическое результатов измерений \bar{X} ;
- сделать оценку среднего квадратического отклонения результатов измерений $S(\bar{X})$;
- вычислить доверительные границы случайной погрешности (случайной составляющей погрешности) результата измерений Δ .

Таблица 2.4 – Обработка результатов измерений

Результат параллельного измерения, размерность	Среднее арифметическое результатов измерений \bar{X} , размерность	Среднее квадратическое отклонение результатов измерений $S(\bar{X})$ при $P=0,95$, размерность	Доверительные границы случайной погрешности результатов измерений $\pm\Delta$ при $P=0,95$, размерность
X_1	$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$	$S(\bar{X}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n \cdot (n - 1)}}$	$\Delta = t \cdot S(\bar{X}),$ где t – коэффициент Стьюдента, который в зависимости от доверительной вероятности P и числа результатов наблюдений n определяют по [172].
X_2			
X_3			
...			
X_n			

Полученные результаты по расчету погрешности измерений приведены в Приложении А.

2.10 Краткие выводы

Предложена методика для комплексного изучения минеральной части биомассы. Впервые для различных видов биомассы применен метод разделения в тяжелых жидкостях, ранее использовавшийся только для углей. При разделении предусмотрено получение фракций, существенно различающихся по содержанию минеральной и органической частей, имеющих разнообразный состав и характеристики. Фракции различной плотности предназначены для изучения с помощью рентгеновских методов, сканирующей микроскопии, а также других экспериментальных исследований в соответствии с задачами настоящей работы. Разработанный подход позволяет получить результаты комплексной характеристики минеральной части биомассы, на основе которых возможна оценка перспективности использования биоресурсов как топлива.

ГЛАВА 3. ОБОБЩАЮЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ИССЛЕДУЕМОЙ БИОМАССЫ

3.1 Теплотехнические характеристики биомассы

Теплотехнические характеристики исследуемых образцов определялись согласно методике, описанной в 2.1. Полученные результаты для доведенных до воздушно-сухого состояния проб приведены в таблице 3.1. Видно, что характеристики исследуемой биомассы имеют широкую вариативность: зольность (A^d) изменяется в пределах от 1,0 до 22,8%, значения теплоты сгорания (Q_i^r) – в диапазоне от 11,8 до 18,1 МДж/кг.

Существенное отличие по степени минерализации наблюдается у суховского торфа, зольность которого составила 22,8%. Примечательно, что присутствующий на территории РФ торф обладает более низким в среднем значением: средняя величина зольности составляет – 12% [173]. Близкие по параметру зольности характеристики приходятся на торфяные месторождения, расположенные в Республике Беларусь: Светлогорское ($A^d = 24,4\%$) и Витебское ($A^d = 25,0\%$) [174].

Среди рассматриваемой биомассы далее по значению зольности следуют сельскохозяйственные отходы: зольность ОМП и соломы составила 6,9 % и 2,8% соответственно. При сравнении с литературными источниками [66] полученное значение ниже среднего, приводимого для сельскохозяйственной биомассы и травянистой биомассы (8,0%).

Наиболее низкие значения зольности среди исследованных образцов имеет древесная биомасса: щепа – 1,9%; сосновые опилки – 1,6%. Самое низкое значение зольности среди рассматриваемых образцов приходится на скорлупу кедровых орехов – 1,0%.

Исследуемая растительная биомасса обладает достаточно высокой теплотой сгорания $Q_i^r = 16,6-18,1$ МДж/кг, этому предрасполагают высокие содержания горючих составляющих топлива (табл 3.2): углерод – более 49,0% и водород – более 6,0%. Исключением является торф, у которого отмечено низкое значение теплотворной способности, равное $Q_i^r = 11,8$ МДж/кг. Несмотря на практически

одинаковые содержания углерода и водорода у опилок и торфа, наблюдается различие в теплоте сгорания в 1,5 раза, что объясняется высокой зольностью торфа (более 22%).

Таблица 3.1 Теплотехнические характеристики биомассы Томской области

Исследуемая биомасса	Влажность, W^a , %	Зольность на сухую массу A^d , %	Низшая теплота сгорания Q_i^r , МДж/кг	Выход летучих веществ V^{daf} , %	Классификация нелетучего остатка
Суховской торф	9,9	22,8	11,8	74,8	порошкообразный
Отходы мукомольного производства	8,6	6,9	16,6	81,0	спекшийся, не сплавленный
Солома	7,0	2,8	17,7	78,5	слабоспекшийся
Древесная щепа	7,8	1,9	17,1	81,5	порошкообразный
Сосновые опилки	7,0	1,6	18,1	83,4	порошкообразный
Скорлупа кедровых орехов	13,0	1,0	18,1	69,7	порошкообразный

Таблица 3.2 Элементный состав биомассы Томской области

Биомасса	Элементный состав на сухую беззольную массу, %				
	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf}
Суховской торф	52,06	6,31	3,58	0,20	37,85
Отходы мукомольного производства	49,14	6,66	3,30	0,07	40,83
Солома	50,20	6,36	1,09	следы	42,35
Древесная щепа	50,32	6,05	0,24	следы	43,39
Сосновые опилки	52,5	6,58	0,22	следы	40,70
Скорлупа кедровых орехов	51,81	6,39	0,24	следы	41,56

Результаты определения выхода летучих веществ (V^{daf}) показывают, что рассматриваемые образцы имеют высокие значения 69,7-83,4%, что

свидетельствует о повышенной реакционной способности при сжигании и о термической нестабильности органической массы рассматриваемых топлив. Стоит отметить, что после анализа при 900°C без доступа воздуха полученный нелетучий остаток у торфа, щепы, опилок и скорлупы имел порошкообразный вид. В соответствии с ГОСТ внешний вид нелетучего остатка мукомольных отходов имел признаки спекшегося, не сплавленного, в случае с соломой – он слабоспекшийся.

Исследуемая биомасса обладает низкой концентрацией серы (не более 0,2%), что обеспечит низкое значение количества выбросов оксидов серы (SO_x) при её сжигании даже при отсутствии сероочистки дымовых газов. Для большинства образцов наблюдается низкое значение азота, исключением являются торф и ОМП, у которых его содержание составляет 3,58% и 3,30% соответственно.

Необходимо отметить, что состав элементов органической части исследуемого торфа приведен с учетом содержания диоксида углерода карбонатов (CO_2)^d, равного – 9,82%.

3.2 Минералогический состав

При проведении рентгенофлуоресцентного анализа получен состав макро-и микрокомпонентов, согласно которому установлено, что исследуемая биомасса содержит различную концентрацию элементов в минеральной части. Для наглядности распределение элементов приведено на рис.3.1 по убыванию: от наибольшей (оранжевый цвет) к наименьшей (серый цвет) концентрации в образце.

Как можно заметить из рисунка 3.1, у биомассы с низкой степенью минерализации (щепы, опилок, скорлупы) прослеживаются одинаковые «первые» позиции элементов – натрия и магния, а также наблюдается наименьшее содержание фосфора по сравнению с остальными видами биомассы.

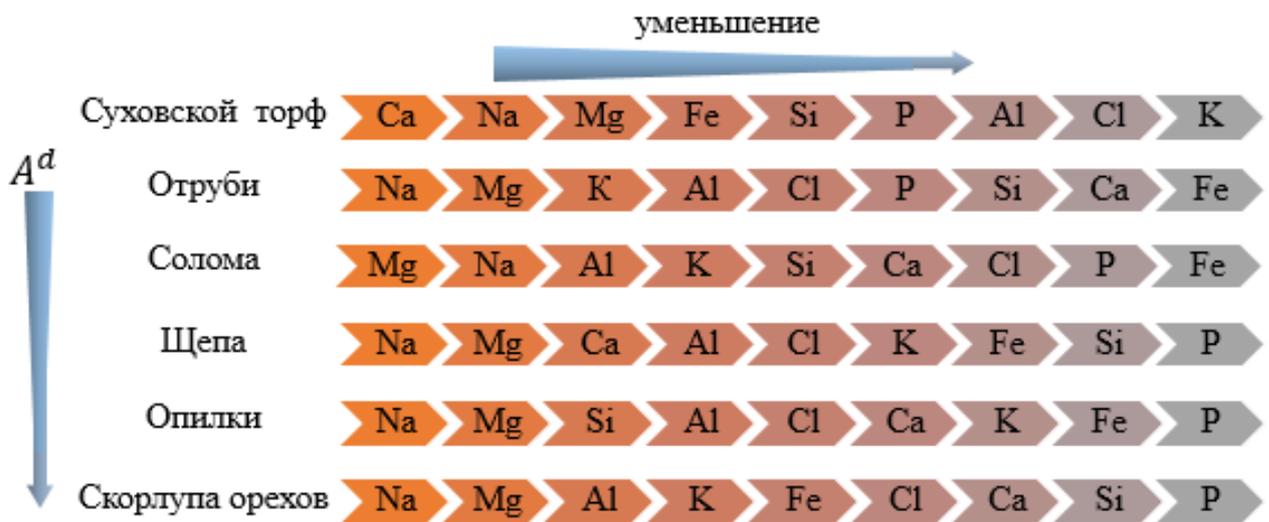


Рисунок 3.1 – Распределение элементов в минеральной части исследуемой биомассы

При анализе содержания минеральных компонентов в сравнении между образцами (рис. 3.2) необходимо отметить, что торф – единственная биомасса с высоким содержанием кальция ($Ca=7,9\%$), значение которого превышает в 30 раз другие виды биомассы.

Для всех изучаемых образцов наблюдается значимое содержание магния – от 1,42% до 1,97%.

Повышенная концентрация кремния характерна для торфа, соломы и опилок, что впоследствии может привести к некоторым технологическим трудностям.

Наиболее низкие концентрации натрия наблюдаются у соломы и пшеничных отрубей. Предположительно, в связи с тем, что эта сельскохозяйственная биомасса большей частью хранится на открытом пространстве (поле) – натрий может подвергаться выщелачиванию водой [175].

Согласно литературным данным [138] отличительной особенностью сельскохозяйственной биомассы является высокое содержание калия и хлора. В абсолютной величине повышенная концентрация калия наблюдается у пшеничных отрубей (1,12%) и соломы (0,53%), на долю хлора приходится 0,3% и 0,23%, соответственно. Можно предполагать, что объясняется это может, по-видимому, применением калийных удобрений при выращивании зерновой культуры,

поскольку калий является одним из ключевых питательных веществ, необходимых для роста растений.

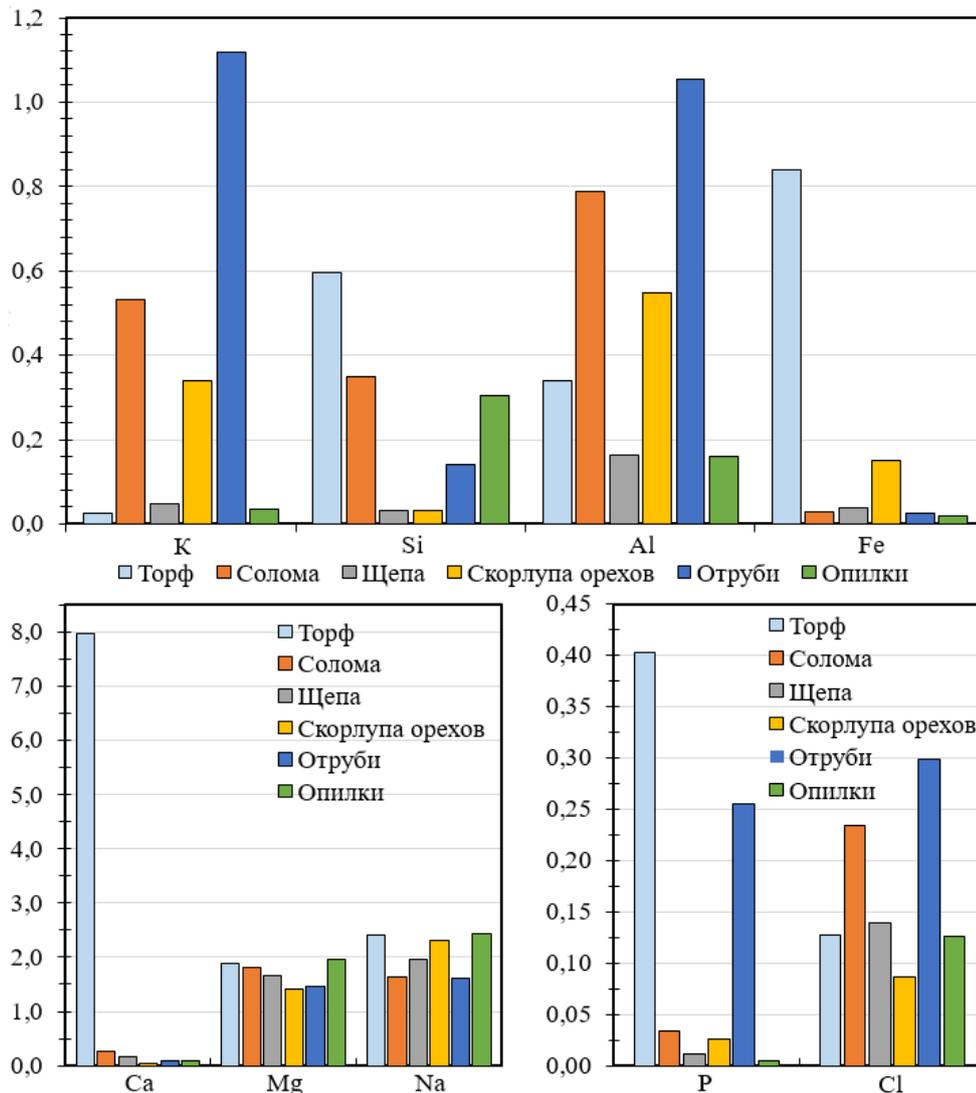


Рисунок 3.2 – Процентное содержание элементов в исследуемых образцах

Среди рассматриваемой биомассы высокая доля алюминия присутствует у отрубей (1,05%) и соломы (0,79%).

Результаты рентгенофазового анализа, представленные на рисунке 3.3, указывают на присутствие кристаллических минералов в образце торфа. Анализ минерального состава методом РФА остальных видов биомассы не представился возможным по причине возникновения на рентгенограммах диффузионного гало, связанного с присутствием большого количества аморфных фаз.

В минеральной части торфа в виде кристаллических структур присутствуют карбонат кальция (CaCO_3) и кварц (SiO_2). Все остальные компоненты неорганической части, в основном, находятся в аморфном состоянии.

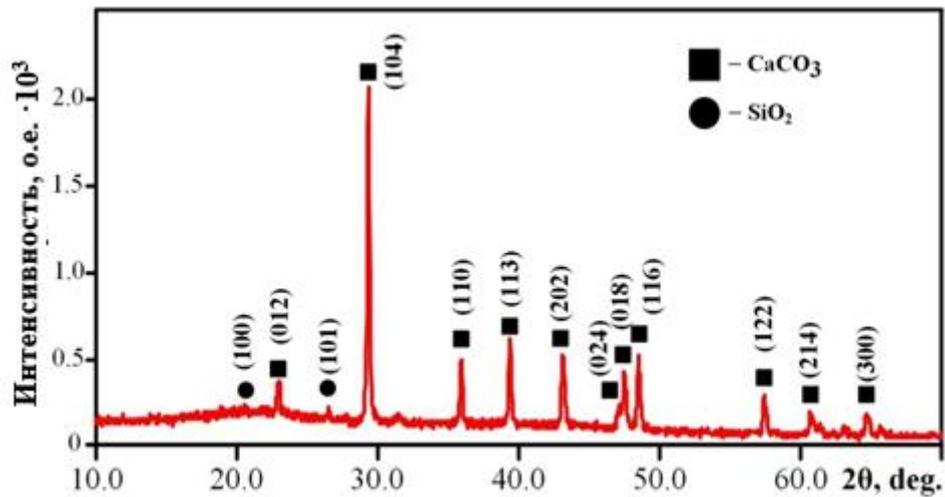


Рисунок 3.3 – Результаты рентгенофазового анализа суховского торфа

Принимая во внимание результаты рентгенофазового анализа и тот факт, что в торфе обнаружена высокая доля диоксида углерода карбонатов (CO_2)^d, можно прийти к выводу, что в основном карбонаты представлены кальцитом CaCO_3 . На основе полученных результатов, можно вычислить массовую долю карбоната кальция:

$$\text{CaCO}_3^d = (\text{CO}_2)^d \cdot \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}}, \% \quad (1)$$

где M_{CaCO_3} – молекулярная масса карбоната кальция, г/моль; M_{CO_2} – молекулярная масса диоксида углерода, г/моль.

Расчетом по формуле (1) получено следующее значение карбоната кальция в торфе – 22,3%. Столь высокое содержание кальцита свидетельствует о возможности использования торфа в качестве добавки для связывания оксидов серы при сжигании.

3.3 Особенности преобразования минеральной части в условиях сжигания

Метод определения характеристик плавкости золы обычно используется для изучения поведения неорганической части топлива при сжигании. При

исследовании плавкостных характеристик рассматриваемых видов биомассы выявлено, что зольные остатки относятся к различным видам: тугоплавким, среднеплавким и легкоплавким. Ключевые температуры на разных стадиях плавления золы шести исследуемых видов биомассы представлены в таблице 3.3.

Согласно результатам отмечено, что зола древесной щепы не претерпевает деформационных изменений вплоть до температуры 1500°C. У зольного остатка суховского торфа зарегистрирована только температура начала деформации золы при 1450°C, другие состояния процесса плавления находятся в области температур более 1500°C. Деформационные изменения зольного остатка скорлупы кедровых орехов происходят при температуре (t_A) – 1340°C, при нагреве вплоть до 1500°C изменений также не наблюдается.

Сельскохозяйственная биомасса – солома имеет следующие результаты: температура начала деформации $t_A = 1255^\circ\text{C}$, температура начала размягчения (t_B) 1280°C и температура перехода в жидкоплавкое состояние (t_C) – 1315°C. Согласно [176], плавкостные характеристики золы демонстрируют широкий спектр значений для различных разновидностей соломы. Схожие значения плавкости золы отмечены для ржаной соломы в работе [177].

Таблица 3.3 – Характерные температуры плавкости зольного остатка исследуемой биомассы

Сырье	Температуры плавкости золы, °C		
	t_A	t_B	t_C
Суховской торф	1450	Свыше 1500	
Отходы мукомольного производства	780	820	860
Солома	1255	1280	1315
Щепа	Свыше 1500		
Опилки	1190	1270	Свыше 1500°C
Скорлупа кедровых орехов	1340	Свыше 1500	

Сосновые опилки имеют более низкие плавкостные характеристики ($t_A = 1190^\circ\text{C}$, $t_B = 1270^\circ\text{C}$, t_C превышает 1500°C), чем другая древесная биомасса (щепа). Эти различия можно объяснить различным содержанием компонентов в неорганической части биомассы древесных пород.

Среди рассматриваемой биомассы самые низкие значения плавкостных характеристик приходятся на ОМП: температура перехода золы в жидкоплавкое состояние не превышает 860°C . Близкие характеристики плавления золы обнаружены у ячменя, подсолнуха, миндаля, низкотемпературное спекание зольного остатка которых обусловлено согласно [178] наличием щелочных металлов и хлоридов.

Из вышеизложенного можно заключить, что исследуемые виды биомассы при сжигании могут по-разному влиять на работу установок. Соответственно, в зависимости от температуры плавления золы рассматриваемая биомасса (кроме ОМП) предположительно может сжигаться в действующих установках, не требуя кардинальной реконструкции. В отличие от этого для биомассы с высокой легкоплавкостью золы, по-видимому, потребуются разработка специального топливосжигающего оборудования.

Для исследования трансформации неорганической части мукомольных отходов проведено озоление в широком диапазоне температур вплоть до 825°C с шагом 50°C . Результаты экспериментов, продемонстрированные на рисунке 3.4, позволяют констатировать, что по мере повышения температуры происходят агломерационные изменения зольного остатка. При температурах 725°C и выше зола ОМП имеет спекшийся и даже сплавленный характер. Таким образом, можно предположить с высокой вероятностью, что при проведении процесса сжигания ОМП при температурах выше 675°C существует опасность спекания зольного остатка.

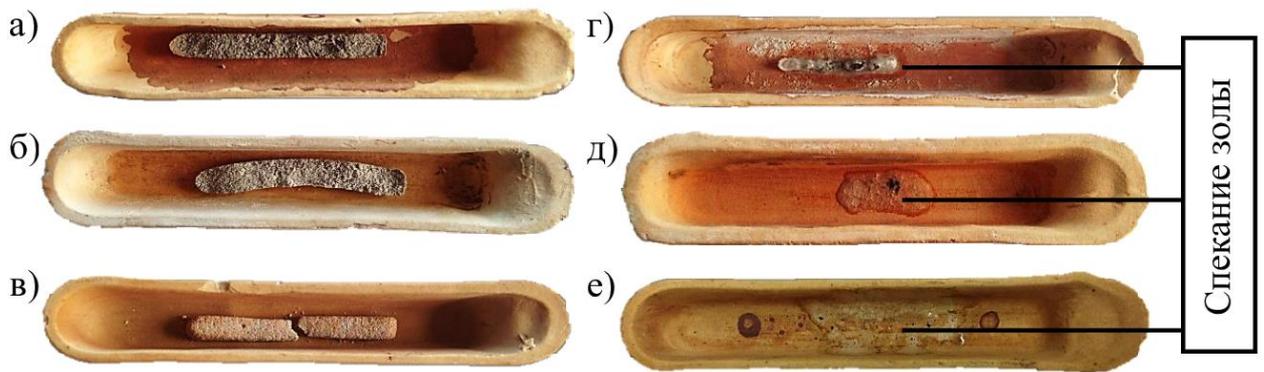


Рисунок 3.4 – Зольный остаток от сжигания мукомольных отходов при температуре: а) 575°С; б) 625°С; в) 675°С; г) 725°С; д) 775°С; е) 825°С

Совокупность результатов определения плавкости золы и рентгенофлуоресцентного анализа позволяет усматривать связь между температурой плавкости золы и концентрацией элемента/элементов в биомассе.

Действительно, при сопоставлении результаты озольнения (рис. 3.4) и полученного состава элементов (рис. 3.2), можно предположить, что спекание золы при температурах выше 675°С связано с плавлением хлоридов. Например, температура плавления хлорида магния ($MgCl_2$) составляет 714°С, хлорида калия (KCl) – 772°С, хлорида кальция ($CaCl$) – 776°С и хлорида натрия NaCl – 801°С [179].

3.4 Обсуждение результатов и краткие выводы

Исследованиями установлено, что рассматриваемые виды биомассы обладают различной величиной зольности, в связи с чем их можно классифицировать как низкоминерализованные (солома, опилки, щепа, скорлупа кедровых орехов), умеренноминерализованные (ОМП) и высокоминерализованные (суховской торф).

Согласно оценкам плавкостных характеристик определено, что зольные остатки щепы, скорлупы и торфа имеют тугоплавкий характер, а зола опилок и соломы относится к среднеплавкому типу.

В отличие от остальных среди исследованных топлив зола ОМП относится к легкоплавкому типу: её температура начала деформации не превышает 780°С. В

свою очередь, это свойство можно использовать в технологии получения промышленного углеродистого восстановителя из биомассы в виде гранул: спекание минеральной части при сравнительно невысоких температурах можно использовать для повышения механических свойств брикетированного биоугля.

Рентгенофлуоресцентный анализ показал различия в содержании макро-и микрокомпонентов минеральной части разновидностей биомассы. В целом для исследуемой биомассы характерно наличие следующих компонентов: калий ($K=0,03-1,12\%$), магний ($Mg=1,27-1,97\%$), фосфор ($P=0,01-0,4\%$) и кремний ($Si=0,03-0,6\%$). При этом можно выделить торф Суховского месторождения, у которого среди компонентов наблюдается преобладание кальция ($Ca=7,9\%$). Согласно [206] столь высокая концентрация кальция позволяет уменьшить использование добавок, связывающих оксиды серы, и эксплуатационные затраты на установки по десульфатизации дымовых газов.

Отмечена высокое содержание кремния у торфа, соломы и опилок относительно других исследуемых видов биомассы. Как известно, наличие кремния в виде кварца в топливе вредит энергетическому оборудованию абразивным износом из-за твердости минерала (твердость по Моосу = 7). К тому же высокое содержание кремния может свидетельствовать о вероятности образования липких низкотемпературных силикатов, приводящих к интенсификации зашлаковывания топки котельного агрегата.

Стоит отметить, что у биомассы с тугоплавким типом золы (торф, щепка) наблюдается наименьшее содержание калия (менее $0,049\%$) и хлора (менее $0,125\%$). Легкоплавкость зольного остатка ОМП вероятнее всего обусловлена высоким содержанием калия ($1,12\%$) по сравнению с остальными исследуемыми видами биомассы.

Представления о поведении золы (о трансформации неорганических соединений), тенденций золового загрязнения и шлакообразования при сжигании по полученным данным неоднозначны. Тем не менее при анализе с целью выявления причин склонности к золошлаковым отложениям авторы публикаций на эту тему обычно акцентируют внимание в основном на содержание отдельного

элемента или нескольких. Как правило, в качестве ключевых элементов выделяют калий и натрий [179]: практически во всех соединениях, влияющих на поведение золы при сжигании, присутствует щелочные металлы.

Таким образом, на первоначальной стадии обобщения полученных результатов можно заключить, что в процессе сжигания большинство исследованных видов биомассы не подвержены спеканию золы при высоких температурах, а удаление образующейся золы, по-видимому, не составит затруднений и не ограничит условия сжигания.

К данному заключению нельзя отнести ОМП, у которых наблюдаются признаки склонности к шлакованию, что, в свою очередь, будет негативно сказываться на работе энергетических установках. Отмечено, что при температурах выше 675°C сжигание мукомольных отходов сопровождается спеканием зольного остатка.

При рассмотрении торфа Суховского месторождения отмечена высокая степень минерализации: зольность составила более 22%, что превышает значение для остальных исследуемых видов биомассы (выше в 3,3-22,8 раза). Как следствие, исследованный торф обладает низким значением теплотворной способности, что, в свою очередь, не позволяет рассматривать его как самостоятельный конкурентоспособный энергетический ресурс.

ГЛАВА 4. КОМПОНЕНТЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ СПЕЦИФИЧНЫХ ВИДОВ БИОМАССЫ

Как отмечено в предыдущей главе, среди рассматриваемой биомассы выделяются два вида: высокоминерализованный торф и мукомольные отходы, имеющие спекающиеся зольные остатки. Это обусловило более пристальный интерес с точки зрения проблемы энергетического использования, и привело к подробному изучению их минеральной части посредством фракционного разделения по плотности в тяжелых жидкостях.

4.1 Состав минеральной части высокозольной биомассы

Согласно методике, описанной в разделе 2.6, выполнено разделение торфа с высокой степенью минерализации на фракции (рис 4.1). Отмечено, что наибольший выход по массе (40,4%) приходится на фракцию с плотностью 1600-1800 кг/м³, наименьший выход (0,4%) отмечен у наиболее легкой фракции, имеющей плотность менее 1400 кг/м³. Фракции с плотностью более 2860 кг/м³ не обнаружены.

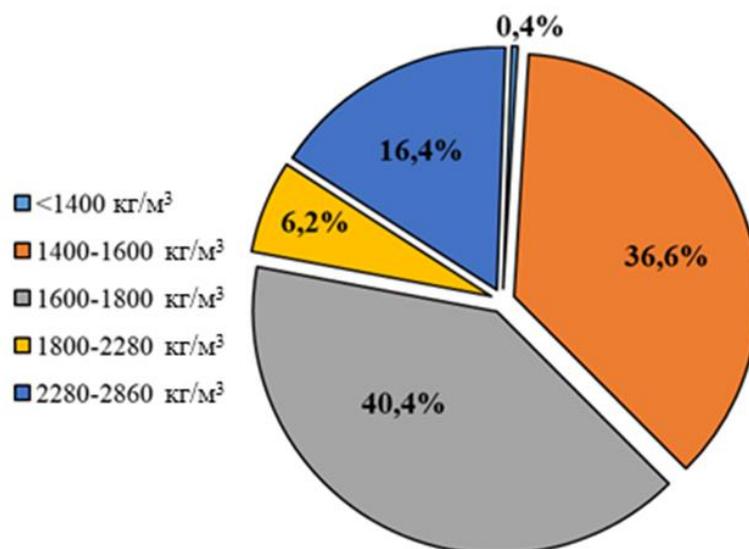


Рисунок 4.1 – Распределение фракций торфа по плотности

Теплотехнические характеристики фракций, полученных из торфа, приведены в таблице 4.1. Как и следовало ожидать, более плотные фракции

характеризуются более высокими значениями зольности. Это объясняется тем, что органические соединения торфа состоят из гуминовых и фульвовых кислот, водорастворимых и легкогидрируемых веществ, битумов, лигнина, целлюлозы и др. [89], которые имеют плотность 1170-1590 кг/м³ [180]. Плотность привнесенных природных минеральных компонентов топлива (кварца, слюды, силикатов, карбонатов и др.) находится в диапазоне от 1700 до 5000 кг/м³ [181, 182].

Таблица 4.1 – Характеристики торфа после разделения по фракциям

Плотность, кг/м ³	Влажность, W^a , %	Зольность на сухую массу A^d , %	Содержание диоксида углерода карбонатов (CO_2) ^d , %	Низшая теплота сгорания Q_i^r , МДж/кг	Элементный состав на сухую беззольную массу*, %				
					C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf}
<1400	12,0	9,5	2,73	23,4	56,95	7,44	2,40	0,05	33,16
1400-1600	12,3	13,5	4,76	15,8	54,91	6,10	4,56	0,07	34,36
1600-1800	11,7	19,8	8,84	12,6	52,18	5,56	3,46	0,00	38,80
1800-2280	6,6	38,6	18,76	6,1	45,17	6,34	3,63	0,03	44,84
2280-2860	3,9	46,0	27,28	4,5	51,93	5,91	3,59	0,30	38,27

Примечание: * – результаты определения элементного состава фракций из торфа приведены с учетом содержащегося в них диоксида углерода карбонатов.

В ходе метаморфических преобразований (формирования торфа) образуются органо-минеральные сростки (рис. 4.2), что обуславливает разброс частиц торфа по плотности. Плотность таких частиц зависит от природы минерального включения, связанного в органической фракции, и его размера. Следствием наличия минеральных включений, относящихся к негорючим веществам, является тенденция по снижению теплоты сгорания при увеличении плотности фракций торфа (табл. 4.1).

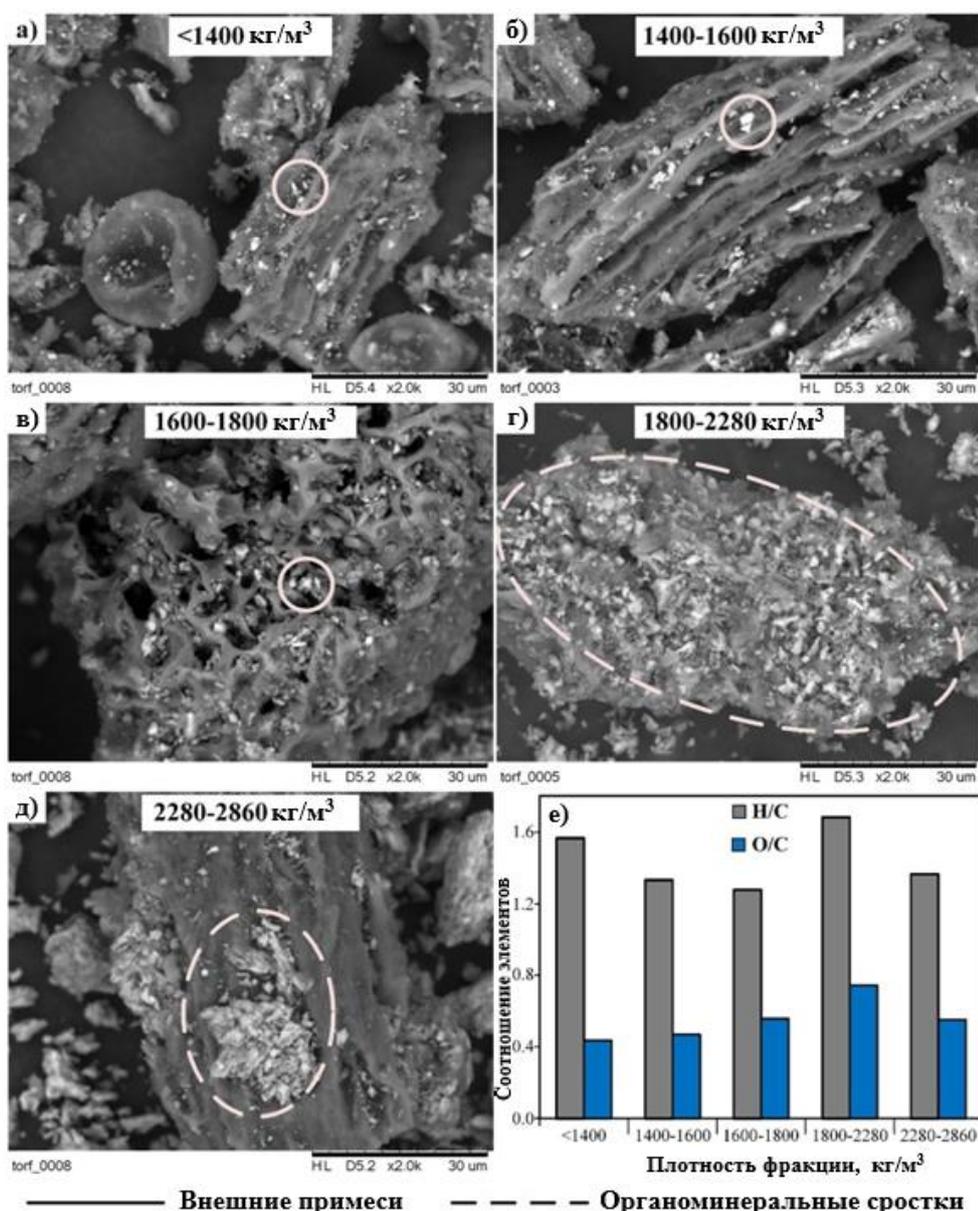


Рисунок 4.2 – СЭМ-изображения фракций торфа с различной плотностью: а) 1400 кг/м^3 ; б) $1400-1600 \text{ кг/м}^3$; в) $1600-1800 \text{ кг/м}^3$; г) $1800-2280 \text{ кг/м}^3$; д) $2280-2860 \text{ кг/м}^3$; е) соотношение элементов [183]

Как видно из СЭМ-изображений (рис. 4.2), распределение компонентов минеральной части в торфяной массе неоднородно и имеет различный характер: от механической примеси (рис.4.2а), рассеянной по поверхности органического вещества, до прочносвязанных органоминеральных «склеиваний» (рис. 4.2г) и сrostков (рис.4.2д). Наличие таких сrostков, вероятно, связано с различными взаимодействиями органических соединений торфа с конкретными минеральными компонентами в процессе метаморфизма.

Например, в [184, 185] показано, что гуминовые кислоты могут сорбироваться на глинистых минералах, таких как каолинит, иллит и монтмориллонит. Фульвовые кислоты способны сорбироваться на актинидах, граните и отдельных минералах [186]. Отмечено, что связывание гуминовых и фульвокислот с минеральной частью происходит путем: а) адсорбции на поверхности минералов; б) образования нерастворимых гуматов и фульватов; в) образования сложных амфолитоидов склеиванием с коллоидами гидратов полуторных окислов; г) образования химической связи (через мостик или непосредственно) с минералами; д) проникновения линейных структур молекул в межпакетные пространства вторичных глинистых минералов.

На рис. 4.2е приведена гистограмма, показывающая закономерность изменения атомарного отношения кислорода к углероду (O/C атом.) для выделенных фракций. Согласно [187], в зависимости от вида торфа, степени разложения и способа выделения соотношение O/C для гуминовых кислот составляет 0,38-0,65, для фульвовых кислот – 0,58-0,90. Исходя из этого, можно предположить, что в составе органической части фракций плотностью менее 1600 кг/м³ преобладают гуминовые кислоты; основным компонентом во фракции 1800-2280 кг/м³ являются фульвовые кислоты; остальные фракции имеют более смешанный состав органических соединений.

При исследовании распределения элементов по фракциям (рис.4.3) отмечено, что с ростом плотности в их составе увеличивается содержание кальция Ca, кремния Si, магния Mg, фосфора P и алюминия Al, при этом доля железа Fe и натрия Na снижается. Элементы минеральной части фракции плотностью менее 1400 кг/м³ и характеристики зольного остатка, полученного при её сжигании, не исследовались из-за малого выхода (0,4%).

Все фракции торфа содержат соединения железа и марганца, которые при сжигании переходят в оксидную форму и, соответственно, могут выступать в качестве катализаторов окисления органических веществ. Некоторые соединения, содержащие натрий и калий, например, их карбонаты, также ускоряют процесс газификации при температурах, близких к температуре их плавления [188].

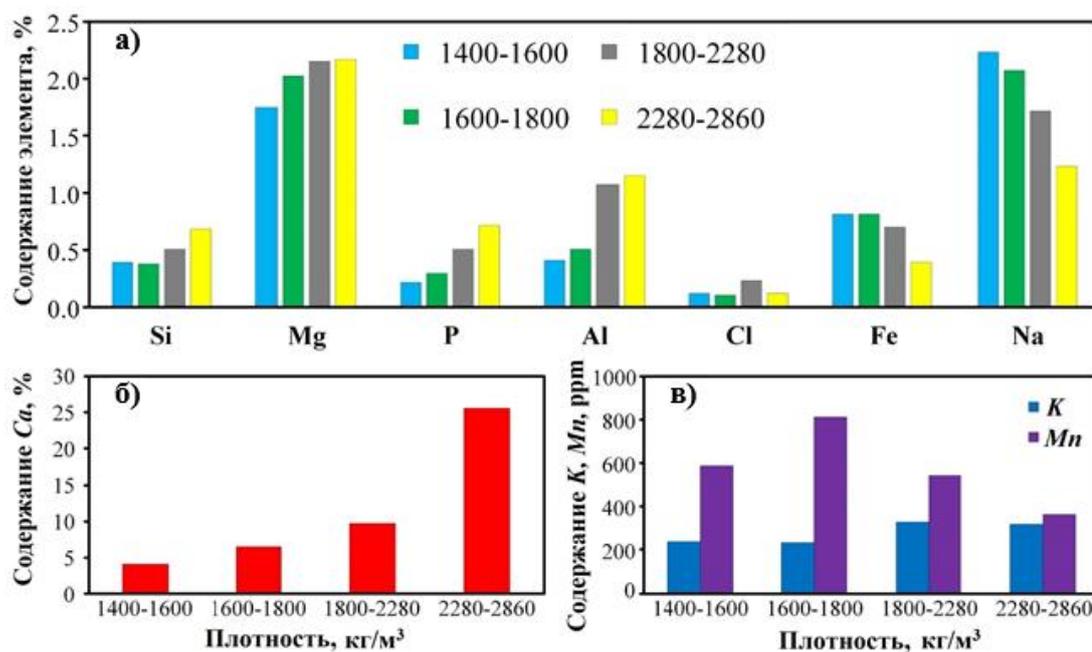


Рисунок. 4.3 – Содержание элементов в фракциях различной плотности торфа: а) содержание Si, Mg, P, Al, Cl, Fe, Na; б) содержание кальция; в) содержание калия и марганца [183]

Учитывая большое содержание карбонатов (табл. 4.1) и довольно высокую долю Ca и Mg (рис. 4.3), можно полагать, что в составе минеральной части эти элементы представлены в виде кальцита CaCO_3 , доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ и/или магнезита MgCO_3 .

При исследовании состава и характеристик плавкости зольного остатка торфа и его фракций установлено, что зола всех фракций с плотностью менее 2280 кг/м^3 относится к тугоплавкому типу, а зола фракции $2280\text{-}2860 \text{ кг/м}^3$ – к особо тугоплавкому (табл. 4.3).

Считается, что значительное содержание оксидов кальция в зольном остатке твердого топлива предрасполагает к повышенному образованию золовых сульфатносвязанных отложений на поверхностях нагрева топливосжигающих установок. Однако опыт эксплуатации котельных установок вместе с тем показывает, что удаление натрубных отложений из тугоплавкой золы не вызывает особых затруднений [189]. Зольные остатки торфа и всех полученных из него

фракций содержат высокое количество оксида кальция ($\text{CaO}=41,6-47,9\%$) и оксида железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3=6,9-18,6\%$), но незначительно соединений серы (табл. 4.2)

Таблица 4.2 – Состав основных компонентов и характеристики плавкости золы после разделения торфа на фракции различной плотности

Образец	Характерные температуры плавкости золы, °С			Состав основных компонентов золы, %									
	t_A	t_B	t_C	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$	Fe_2O_3	SO_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	MnO
Исходный торф	1445	Более 1500		3,79	7,58	16,20	0,20	54,34	1,57	0,04	12,26	3,89	0,14
Плотность выделенных фракций, $\text{кг}/\text{м}^3$													
1400-1600	1350	1400	Более 1500	3,04	10,50	21,72	0,23	48,69	2,10	0,02	11,00	2,55	0,15
1600-1800	1325	1355	Более 1500	3,70	8,09	21,26	0,22	51,18	1,39	0,02	11,32	2,68	0,14
1800-2280	1350	1370	Более 1500	2,84	7,96	17,51	0,23	54,47	1,02	0,03	12,82	2,99	0,13
2280-2860	Более 1500			3,98	3,98	9,82	0,07	65,59	1,54	0,07	9,45	5,46	0,04

4.2 Состав минеральной части биомассы со спекающимся зольным остатком

На рис. 4.4 приведен выход фракций различной плотности ОМП, полученных в процессе разделения в тяжелых жидкостях. Наибольший выход по массе (55%) имеет фракция плотностью $1450-1490 \text{ кг}/\text{м}^3$, наименьший выход (8%) отмечен у наиболее легкой фракции плотностью менее $1400 \text{ кг}/\text{м}^3$.

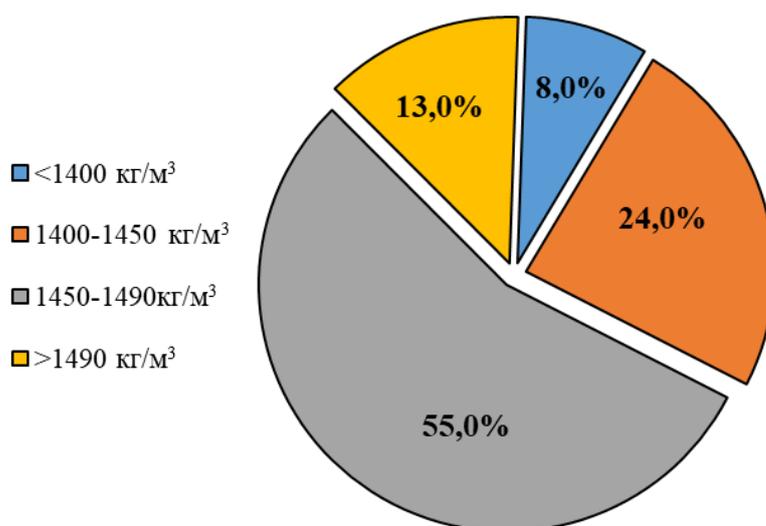


Рисунок 4.4 – Выход фракций различной плотности при разделении ОМП [190]

С увеличением плотности фракций мукомольных отходов их теплотворная способность снижается, как и в случае с торфом, что объясняется постепенным увеличением зольности. Эта особенность по мере увеличения плотности фракций сохраняется даже при пересчете теплоты сгорания на сухую беззольную массу (табл. 4.3).

Таблица 4.3 – Характеристики пшеничных ОМП после деления на фракции различной плотности

Плотность фракции, кг/м³	Влажность W^a , %	Зольность на сухую массу A^d , %	Выход летучих веществ V^{daf} , %	Низшая теплота сгорания Q_i^r , МДж/кг	Q^{daf} , МДж/кг	Элементный состав на беззольную массу, %				
						C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf}
<1400	6,66	2,94	87,55	21,6	23,9	50,05	6,82	4,76	0,19	38,18
1400-1450	8,17	4,50	82,81	18,1	20,5	45,62	6,34	3,90	0,12	44,02
1450-1490	8,98	7,20	83,80	17,1	19,2	44,33	6,27	2,43	0,03	46,94
>1490	9,37	9,23	81,34	15,3	18,4	40,70	5,76	2,74	0,04	50,76

На рис. 4.5 представлено распределение элементов минеральной части по фракциям относительно их содержания в исходных ОМП. Как можно заметить,

большая часть минеральных компонентов (от 31,09 до 61,95%) содержится во фракции плотностью 1450-1490 кг/м³. Значительная часть кремния находится в самой тяжелой фракции (>1490 кг/м³).

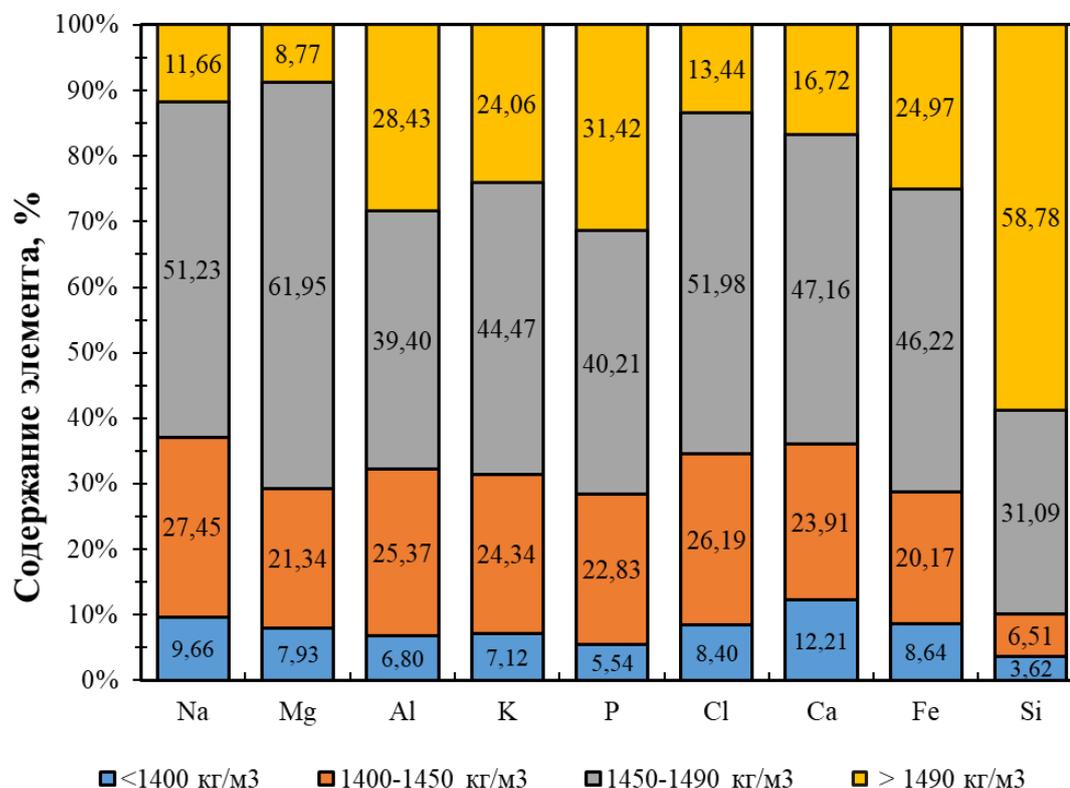


Рисунок 4.5 – Распределение элементов минеральной части по фракциям различной плотности (относительно их содержания в исходных ОМП) [190]

Минеральная часть некоторых фракций ОМП при температуре 815°С плавится с последующим образованием прозрачного покрытия на поверхности лабораторной лодочки (рис. 4.6). Такое выплавление наблюдается для золы фракций плотностью 1400-1450 кг/м³ и >1490 кг/м³. Интересно, что зольный остаток фракции плотностью <1400 кг/м³ имеет порошкообразный вид без видимого спекания. Зола, полученная при сжигании фракции плотностью 1450-1490 кг/м³, имеет в своем составе как порошкообразную форму, так и расплавленное состояние.

Известно, что присутствие таких элементов, как Ca, Mg, Fe обычно увеличивает температуру плавления золы, а присутствие щелочных элементов K и Na, наоборот, уменьшает [163]. Вдобавок, K в сочетании с Si в частицах остатков

зола может привести к образованию легкоплавких силикатов. При сгорании топлива К и Na в сочетании с Cl и S частично переходят в газовую фазу, образуя хлориды и сульфаты щелочных металлов, которые конденсируются на поверхностях теплообменника, приводя к коррозии [102].



Рисунок 4.6 – Зольные остатки после сжигания различных фракций ОМП при 815°С [190]

Сравнивая соотношение компонентов (определенных относительно их содержания в исходных ОМП) (рис 4.7) и результаты озоления фракций (рис 4.6), можно предположить, что атомное соотношение Са/К является существенным фактором, влияющим на спекание: при соотношении Са/К=1,67 (фракция плотностью <1400 кг/м³) зольный остаток не спекается; когда это отношение уменьшается до значения 1,03 (фракция 1450-1490 кг/м³), остаток золы находится в промежуточном состоянии (имеет как расплавленную часть, так и форму порошка); дальнейшее уменьшение Са/К до 0,96 (фракция 1400-1450 кг/м³) приводит к появлению белого расплава; при самом низком соотношении (0,68 для фракции >1490 кг/м³) зольный остаток представляет собой прозрачный стекловидный расплав. Связи содержания других компонентов ОМП с характером плавления их минеральной части не прослеживается.

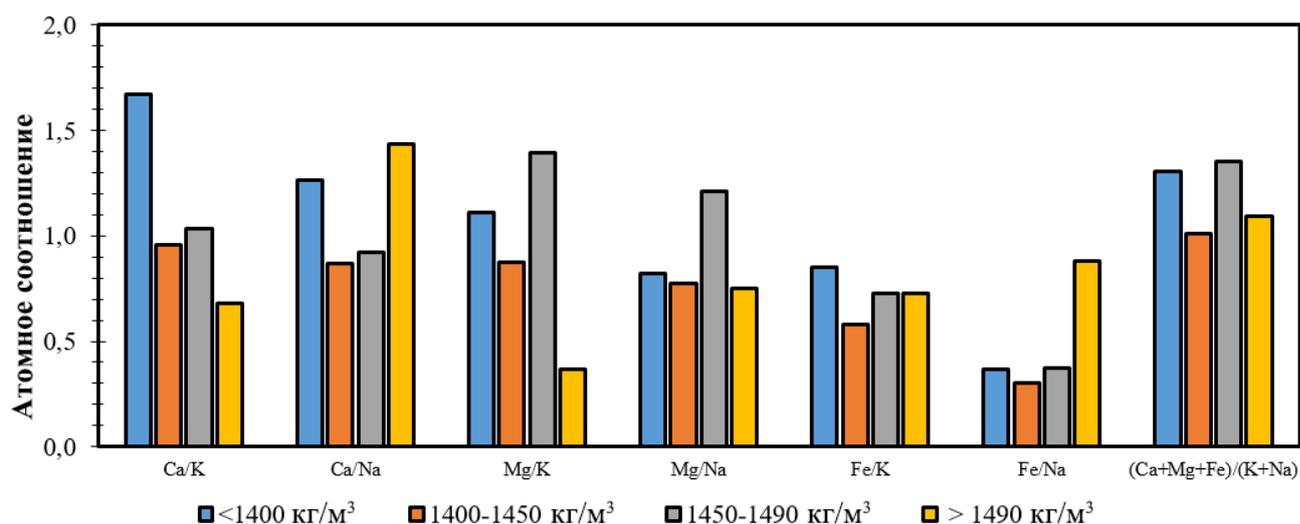


Рисунок 4.7 – Соотношения основных элементов в минеральной части фракций ОМП [190]

Представленные выше соотношения получены для относительного распределения элементов во фракциях к исходному содержанию в отходах мукомольного производства. Однако для использования данных результатов применительно к другим топливам сделан пересчет на абсолютные величины. В результате получено следующее: для фракции (плотность $<1400 \text{ кг/м}^3$), имеющей порошкообразную структуру зольного остатка – абсолютное соотношение $\text{Ca/K}=0,15$; для фракции (плотность 1490 кг/м^3), у которой достигнуто расплавленное состояние – $0,06$.

Характерные температуры плавкости золы фракций ОМП после разделения приведены на рисунке 4.8. Отмечено, что зольные остатки фракций плотностью $<1400 \text{ кг/м}^3$ и $1450-1490 \text{ кг/м}^3$ имеют более высокие характерные температуры плавкости, превышающие соответствующие значения для зольного остатка исходных мукомольных отходов. Температура t_c для остатка золы фракции плотностью $<1400 \text{ кг/м}^3$ превышает на 270°C соответствующее значение для исходных мукомольных отходов; t_c для фракции плотностью $1450-1490 \text{ кг/м}^3$ на 70°C выше аналогичной температуры. Характерные температуры плавкости остальных фракций ($1450-1490$ и $>1490 \text{ кг/м}^3$) обладают более низкими значениями по сравнению с исходными ОМП.

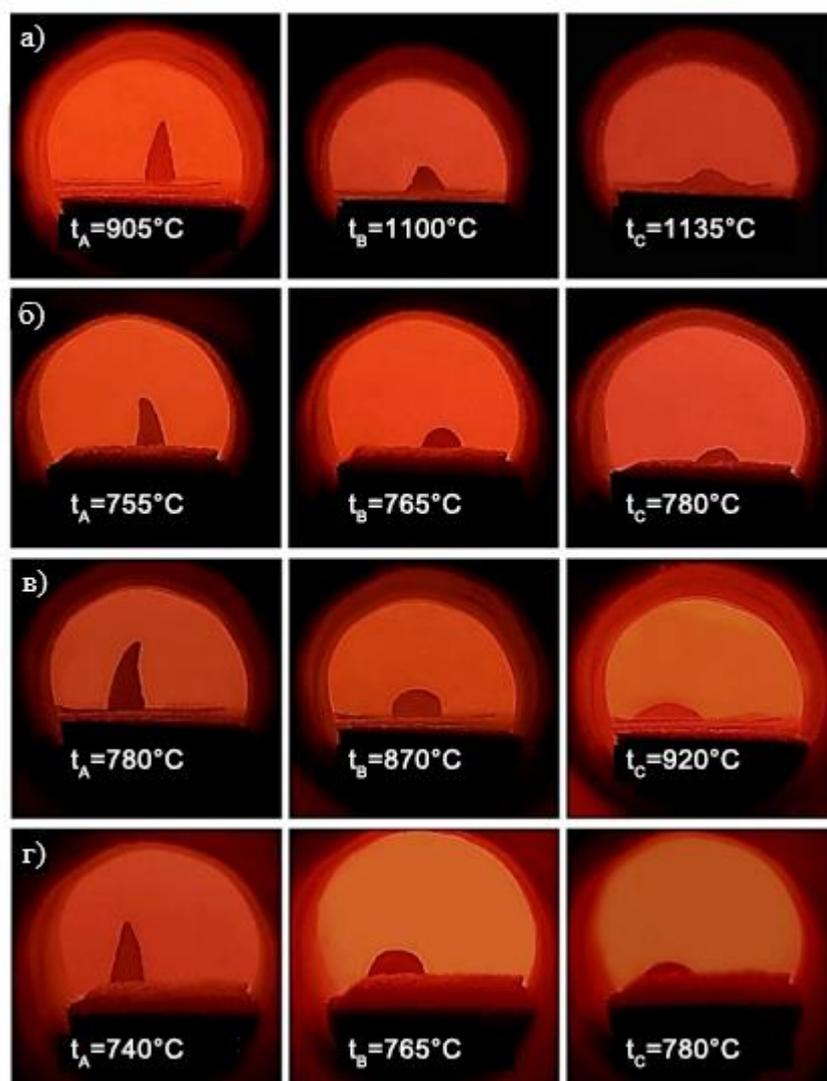


Рисунок 4.8 – Характерные температуры плавкости зольного остатка фракций пшеничных отрубей различной плотности: а) $<1400 \text{ кг/м}^3$; б) $1400\text{-}1450 \text{ кг/м}^3$; в) $1450\text{-}1490 \text{ кг/м}^3$; г) $>1490 \text{ кг/м}^3$ [190]

4.3 Влияние соотношения Са/К на сплавление

Для подтверждения данной корреляции (влияния роли Са/К на сплавление и расплавление) проведен расчет соотношений абсолютных величин элементов в составе исследуемых видов биомассы в исходном состоянии (табл.4.4). Анализируя соотношение у исходной биомассы, выявлено, что наименьшее значение Са/К приходится на ОМП (0,09), у которых наблюдается склонность к спеканию. Для остальных исследуемых проб данные соотношение выше или не менее 0,15. Соответственно, эти зольные остатки биомассы имеют рассыпчатый,

несплавленный вид. Следует отметить, что наиболее высокое значение Ca/K характерно для суховского торфа. Наиболее очевидно, что связано это с тем, что в минеральной части торфа содержание кальция значительно выше относительно других рассматриваемых видов биомассы.

Таблица 4.4 – Абсолютное соотношение Ca/K в исследуемых образцах

Исходная биомасса	Соотношение Ca/K
Щепа	3,39
Суховской торф	307,15
Скорлупа орехов	0,15
Солома	0,48
Опилки	2,46
ОМП	0,09

Считается, что добавки на основе кальция наиболее активны при сжигании биомассы с высоким содержанием фосфора и калия [163, 164]. Например, в работе [191] продемонстрировано, что при добавлении известняка к ржаной и пшеничной соломе не наблюдались шлаковые отложения во время сжигания. Авторы объясняют это тем, что в процессе горения происходит переход от легкоплавких фосфатных фаз калия к тугоплавким фосфатным фазам, обогащенным кальцием (таким как CaKPO_4 и $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$, $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}))$). Предположительно, щелочноземельный металл (Ca) растворяется в расплавах силикатов калия, выделяя его (калий) в газовую фазу, в результате чего кремний вступает в реакцию с кальцием с образованием силикатов кальция [192]. Как известно, силикаты кальция имеют температуру плавления значительно выше, чем силикаты калия, что исключает возможность спекания зольного остатка при сжигании.

В связи с этим и ранее показанной связью соотношения Ca/K, как одного из существенных факторов спекания минеральной части топлива, проведены эксперименты по сжиганию исходных ОМП и их смесей с карбонатом кальция в различных пропорциях при температуре 815°C. Зольные остатки исходных ОМП и их смесей с карбонатом кальция представлены на рис. 4.9. Согласно результатам

эксперимента можно заключить, что при добавлении карбоната кальция в количестве всего 3 мас.% спекание золы визуально отсутствует, а зольный остаток имеет рассыпчатую порошкообразную форму.



Рисунок 4.9 – Зольный остаток исходных пшеничных отрубей и отрубей с добавлением карбоната кальция (в количестве 1, 2, 3, 4 и 5 мас.%) после сжигания при 815°C [190]

4.4 Анализ результатов

Разделение торфа путем центрифугирования в жидкостях различной плотности позволяет получить как легкую фракцию (плотность менее 1800 кг/м³), так и тяжелую (плотность более 1800 кг/м³). При этом легкая фракция торфа, составляющая 77,4% от выхода всех фракций торфа, обладает лучшими характеристиками по сравнению с исходным торфом: зольность ниже на 3,0-13,3%, теплота сгорания выше на 0,8-11,6 МДж/кг.

Тяжелая фракция торфа (плотностью более 1800 кг/м³) существенно уступает исходному сырью по теплотехническим характеристикам: зольность 44,0%, теплота сгорания не превышает 4,9 МДж/кг. Столь низкие характеристики не позволяют рассматривать тяжелую фракцию в качестве топлива. Однако данная

высокоминерализованная фракция может использоваться в качестве сырья при производстве углеродных сорбентов с большой удельной поверхностью. Авторами [193] выявлено, что минеральная часть суховского торфа может выступать в роли темплатной фазы, после удаления которой удельная поверхность остатка увеличивается в 8 раз. Таким образом, можно прийти к выводу, что высокозольные фракции торфа, имеющие органоминеральные срастания, представляют особый интерес для получения сорбентов.

По результатам фракционного разделения ОМП выявлено, что существенным фактором, влияющим на спекание и выплавление зольного остатка мукомольных отходов, является атомное соотношение Са/К: при соотношении не менее 0,15 зольный остаток не спекается. Установленное соотношение подтверждено на всех рассмотренных в настоящей работе разновидностях биомассы.

Экспериментально показано, что добавление карбоната кальция в мукомольные отходы в количестве 3мас.% и более исключает спекание зольного остатка при сжигании при 815°C. Предположительно, данный положительный эффект будет наблюдаться также при сжигании смесей отходов мукомольного производства с топливом, содержащим большое количество карбоната кальция в его минеральной части.

Как итог, необходим поиск вариантов эффективного ресурсоиспользования легкой фракции торфа с улучшенными характеристиками для огневой утилизации с выработкой тепла, а также отходов мукомольного производства с учетом особенности спекания/сплавления их минеральной части и предложенного способа по его предотвращению.

ГЛАВА 5. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМУ И ТЕПЛОТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ БИОМАССЫ С УЧЕТОМ ОСОБЕННОСТЕЙ СВОЙСТВ ЕЁ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ

5.1 Энергетическое использование биомассы

В настоящее время Минэнерго РФ интересуется вопросом по вовлечению местных ресурсов для обеспечения экологической безопасности предприятий топливно-энергетического комплекса, а также для региональной энергобезопасности. В связи с этим исследователями предлагаются различные варианты внедрения аккумулированных отходов биомассы – создание топливных композиции на основе угля, отходов углеобогащения и побочных продуктов нефтепромышленности, а также топливных суспензий с добавлением различных жидких продуктов [194-196] (вода и отработанные масла различных видов промышленности).

На основании результатов, установленных в главе 4, рассмотрены подходы по эффективному сжиганию и теплотехнологическому использованию топлив: высокозольного (на примере торфа) и шлакующего при сжигании (на примере мукомольных отходов).

5.1.1 Обогащение высокозольных видов биомассы посредством фракционирования по плотности

Энергоснабжение Томской области обеспечивается за счет привозного угля из Кузбасса (каменный уголь) или Канско-Ачинского бассейна (бурый уголь), характеристики которых представлены в таблице 5.1.

При сравнении характеристик исходного суховского торфа с каменным углем Кузнецкого бассейна можно отметить, что торф (табл 3.1) отличается более высокой зольностью и высоким выходом летучих веществ (~ в 2 раза выше). Существенным различием рассматриваемых топлив является значение теплоты сгорания: торф обладает более низким значением (разница 10,1 МДж/кг). Согласно

характеристикам плавкости золы рассматриваемые топлива относятся к тугоплавкому типу.

Таблица 5.1 – Характеристики традиционных топлив, используемых на энергетических объектах Томской области

Характеристики	Каменный уголь [75]	Бурый уголь [75]
Влажность W_t^r , %	7,0-11,5	24,4-44,0
Зольность на сухую массу A^d , %	18,0-20,0	7,0-13,0
Выход летучих веществ V^{daf} , %	12,5-40,5	44,0-48,0
Низшая теплота сгорания Q_i^r , МДж/кг	21,90-25,33	11,81-19,05
S^r , %	0,4-0,6	0,2-0,5
Содержание в золе СаО, %	4,0	28,0
t_A , °С	1160-1220	1120-1300
t_B , °С	1300-1370	1160-1320
t_c , °С	1390-1460	1180-1340

Сравнивая суховской торф с бурым углем, можно отметить, что основное отличие между ними наблюдается в разном количестве образующейся золы: зольность торфа на 9,8-15,8% выше. В связи с этим совместное сжигание этих топлив в составе био-угольной композиции может привести к увеличению абразивного износа конвективных поверхностей нагрева [197].

В работах [198, 199] показано, что совместное сжигание биомассы и угля представляется перспективным вариантом с точки зрения экономической и экологической эффективности, поскольку обеспечивается снижение выбросов углекислого газа и оксидов серы. Отмечено, что в большинстве случаев существует возможность перехода от использования угля на сжигание био-угольных смесей без существенных вложений и значительной реконструкции.

С другой стороны, в зависимости от вида и характеристик биомассы существуют ограничения по количеству ее добавления к углю. Согласно [198, 199]

при совместном сжигании угля и биомассы существенные различия в характеристиках сжигаемых топлив приводят к высоким эксплуатационным затратам. По этой причине предпочтительное количество биомассы в био-угольной смеси составляет 10-20%.

Очевидно, что при добавлении суховского торфа к углю существенно понизится теплотворная способность топливной композиции из-за значительной разницы в теплотехнических характеристиках (прежде всего по зольности). К тому же это приведет к увеличению количества объемов золы при сжигании, ведущему за собой к проблеме её утилизации. Для решения проблем с зольностью возможен вариант реконструкции котельного оборудования, требующий внушительных вложений и, соответственно, длительного срока окупаемости.

Учитывая техническую доступность седиментации для промышленного использования [200, 201], наиболее предпочтительным вариантом является совместное сжигание бурого угля Канско-Ачинского бассейна и легкой фракции торфа плотностью менее 1800 кг/м^3 . Выход этой фракции по отношению к исходной массе торфа составляет более 77% (рис. 4.2), а теплотехнические характеристики близки по своим значениям к рассматриваемому углю: зольность (A^d) составляет 16,8%, низшая теплота сгорания (Q_i^r) – 14,2 МДж/кг. Помимо этого, минеральная часть этой фракции содержит большое количество кальцита, что, предположительно, приведет к снижению выбросов вредных оксидов серы (SO_x) при сжигании. К тому же, согласно результатам определения плавкостных характеристик (табл. 4.2) легкая фракция обладает более тугоплавким типом золы. Тяжелые фракции, оставшиеся после центрифугирования (плотность более 1800 кг/м^3), так же как и исходный торф, могут быть использованы в качестве добавок к легкоплавким типам биомассы. В связи с этим проведен технико-экономический анализ применительно к практической реализации совместного сжигания угля и фракций торфа после его разделения по плотности.

Технико-экономический и экологический анализ

На первом этапе анализа определена стоимость ресурсов, используемых в энергетических установках в Томской области: каменный уголь (марки Д)

Кузнецкого бассейна и бурый уголь Канско-Ачинского бассейна (Боготольское месторождение), представленная в табл 5.2.

Таблица 5.2 – Стоимость топливных ресурсов в Томской области (без учета транспортных затрат внутри региона)

Топливо	Низшая теплота сгорания (на рабочее состояние), МДж/кг	Стоимость сырья, долларов за тонну [183]
Кузнецкий уголь	21,09	52,72
Канско- Ачинский уголь	11,81	51,12
Суховской торф	5,90*	7,99
Легкая фракция торфа (≤ 1800 кг/м ³)	14,17	31,78
Тяжелая фракция торфа (≥ 1800 кг/м ³)	4,94	7,99
Примечание: * – с учетом рабочей влажности 59,6% [202].		

Стоимость разделенных фракций торфа (легкой и тяжелой) оценивалась по отдельности. Поскольку тяжелая фракция торфа (≥ 1800 кг/м³) обладает низкими теплотехническими свойствами, как и исходный суховской торф, и они могут рассматриваться как удобрение для сельскохозяйственных нужд, следовательно, стоимость фракции принимается равной стоимости торфу. В связи с тем, что легкая фракция торфа (≤ 1800 кг/м³) из-за значительного выхода после фракционирования, рассматривается как основной продукт разделения, её стоимость рассчитывалась следующим образом:

$$P_{\leq 1800} = \frac{P_{peat} \cdot \eta_{proc} \cdot \left(1 + \frac{IRR}{100}\right)}{\frac{w_{\leq 1800}}{100}} \quad (1)$$

где P_{peat} – себестоимость торфа (табл 5.2), долл. за тонну; η_{proc} – отношение себестоимости продукции к стоимости сырья, согласно [203], равное 2,2; IRR –

внутренняя норма доходности, принимаемая согласно [204] равной 40%; $w_{\leq 1800}$ – выход легкой фракции торфа, %.

Обеспокоенность мирового сообщества по поводу глобального изменения климата приводит к необходимости введения мер по снижению эмиссии парниковых газов [205, 206]. В связи с этим многие страны уже ввели налогообложение на выбросы углерода, что является эффективным инструментом для сдерживания роста выбросов CO_2 . По данным [207], величина углеродного налога в зависимости от страны варьируется в пределах 25-50 долларов за тонну выбросов.

На основании данных из табл. 5.1 по методике (Приложение Б) проведена оценка себестоимости выработки 1 МДж с учетом налога на углекислый газ (рис. 5.1). Помимо экономических показателей проведена оценка выбросов оксидов серы согласно методике [208]. Влияние карбонатов кальция, содержащихся в топливах и их композициях, на связывание SO_x в зависимости от соотношения Ca/S учитывалось в соответствии с [209]. Содержание кальция для торфа рассчитывали по содержанию CaO в зольном остатке (таблица 4.2), для углей – согласно данным в таблице 5.1. Количество других образующихся вредных веществ (CO и NO_x) не учитывалось при данном анализе, так как эти выбросы существенно зависят от организации процесса сжигания топлива в топке и могут быть сокращены за счет использования технических решений (ступенчатое сжигание, рециркуляция дымовых газов, подбор оптимального количества избытка воздуха и т. д.) [208].

На рисунке 5.1 представлено сравнение значений выбросов оксидов серы (SO_x) и себестоимости выработки 1 МДж с учетом стоимости выбросов углекислого газа при сжигании. Состав топливных смесей выбран таким, чтобы доля добавления торфа составляла 10%. В связи с тем, что бурый уголь Канско-Ачинского бассейна и легкая фракция торфа обладают близкими теплотехническими характеристиками, дополнительно рассматривалась их смесь в равном соотношении (1:1).

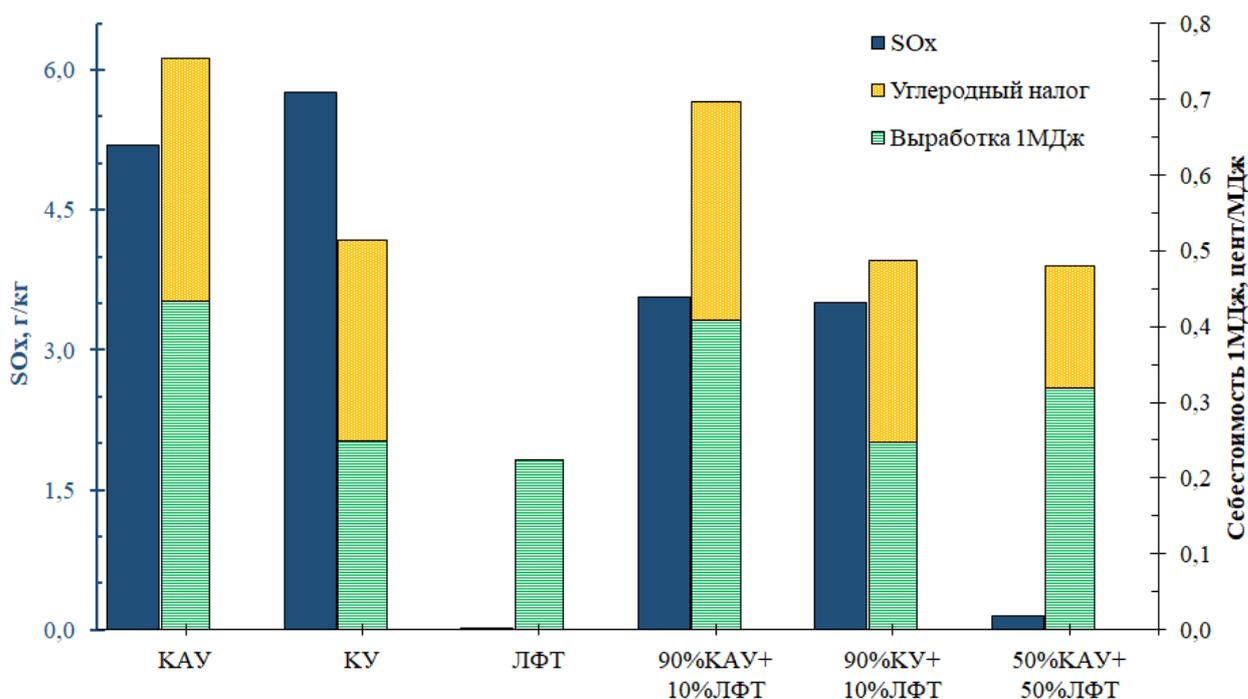


Рисунок 5.1 – Величина себестоимости получения 1 МДж теплоты с учетом углеродного налога и величина выбросов оксидов SO_x, подсчитанные для сжигания кузнецкого и канско-ачинского углей, легкой фракции суховского торфа и их смесей: КАУ – канско-ачинский уголь; КУ – кузнецкий уголь; ЛФТ – легкая фракция торфа

Исходя из анализа результатов, можно прийти к выводу, что как с экономической, так и с экологической точки зрения, сжигание легких фракций торфа является предпочтительным вариантом для энергообеспечения: стоимость 1 МДж выработки тепла снизится в 1,2-2 раза; практически отсутствуют возможные вредные выбросы SO_x по сравнению с рассматриваемыми видами угля в исходном виде. Связано это с тем, что преобладание соотношения Ca/S в смеси приводит к повышению эффективности десульфатизации до 99% [209].

При рассмотрении сжигания био-угольных композиций с добавлением легкой фракции торфа в количестве 10% наблюдаются менее значительные экономический и экологический эффекты по сравнению со сжиганием ископаемых видов угля в чистом виде. Сжигание топливной композиции из бурого угля и легкой фракции биомассы в одинаковых пропорциях (1:1) практически исключает

выбросы оксидов серы относительно аналогичных значений для рассматриваемых видов угля. Существенная разница по выбросам оксидов серы между композициями КАУ90%-ЛФТ10% и КАУ50%-ЛФТ50% связана изменением эффективности десульфатизации от 45% до 97% соответственно.

С экономической точки зрения в случае замещения канско-ачинского угля на смесь из КАУ (50%) и легкой фракции торфа (50%) стоимость выработки 1МДж снизится на 1,38; при замене кузнецкого угля на смесь снижение стоимости не предвидится. При рассмотрении с точки зрения возможного образования повышенных количеств зольности, данная смесь обладает практически таким же значением зольности, что и рассматриваемые угли, соответственно её сжигание не приведет к увеличению золошлаковых отходов, и как следствие, на складирование и утилизацию дополнительных затрат не потребуется. К тому же, зола торфа в отличие от угольной считается качественным удобрением, благодаря чему находит свое применение в сельскохозяйственном секторе.

При сравнении себестоимости 1 МДж теплоты, выделившейся при сжигании топлив, с учетом налога на выбросы CO_2 можно отметить следующее. Предположительно, выплата за углеродный налог при сжигании каменного угля составляет в 1,2 раза меньше относительно бурого угля. Принимая во внимание, что ресурсы биомассы считаются CO_2 -нейтральным источником энергии, «дополнительный выброс углерода» при сжигании может быть принят нулю, что освобождает от уплаты углеродного налога [210]. Как следствие, добавление легкой фракции торфа к топливам, в данном случае к углям в различном соотношении, снижает углеродное налогообложение полученной смеси.

Поскольку полученные смеси близки по теплотехническим показателям и плавкостным характеристикам к твердым топливам, используемым на энергетических установках Томской области, можно предположить, что нет необходимости в замене или реконструкции устройства топочной камеры.

В целом можно прийти к выводу, что фракционное разделение по плотности можно рассматривать как элемент системы мероприятий по вовлечению высокоминерализованных видов биомассы, в частности торфа, в топливно-

энергетический баланс. При этом будет наблюдаться положительный эколого-экономический эффект, проявляющийся в снижении удельных вредных выбросов и себестоимости выработки тепло- и электроэнергии.

5.1.2 Биотопливные композиции на основе высокосернистого сырья

К дополнению предложенного варианта по созданию био-угольных композиций целесообразно рассмотреть совместное сжигание биомассы с горючими отходами промышленности. Как правило, такие отходы производства содержат в своем составе большое количество нежелательных примесей, что существенно усложняет задачу их экологичной и эффективной утилизации.

К одному из подобных продуктов можно отнести углеродистый остаток (УОН), полученный в результате термической переработки нефтешлама. Получаемый УОН характеризуется высокой зольностью и повышенным содержанием серы (табл. 5.3). Данный продукт относят к отходам производства по причине нерациональности его дальнейшей переработки. Однако его сжигание может быть рассмотрено в качестве способа утилизации, частично компенсирующего собственные тепловые издержки термической переработки нефтешлама.

Анализируя данные таблицы 5.3, становится очевидным, что сжигание такого топлива будет сопровождаться высокими эксплуатационными затратами и большим количеством выбросов SO_x , что приводит к поиску варианта сжигания УОН в составе топливной композиции. Известен тот факт, что соединения кальция обладают свойством связывания оксидов серы во время сжигания, в связи с этим в настоящем исследовании рассмотрен вариант создания топливных смесей из (УОН) и торфа Суховского месторождения, в минеральной части которого содержится большое количество карбоната кальция.

Таблица 5.3 – Теплотехнические характеристики и элементный состав углеродистого остатка нефтешлама

Образец	W^r , %	A^d , %	V^{daf} , %	Q_i^r , МДж/кг	Элементный состав на сухую беззольную массу, %				
					C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf}
Углеродистый остаток из нефтешлама	0,6	60,0	64,3	14,2	63,2	5,3	0,8	4,3	26,4

При изучении зольного остатка, полученного при сжигании УОН, установлено, что он относится к среднеплавкому типу: $t_A=1140^\circ\text{C}$; $t_B=1230^\circ\text{C}$ $t_C=1290^\circ\text{C}$. Однако низкие значения температуры начала деформации (t_A) и величины отношения кислых компонентов к основным $\Sigma K/\Sigma O$ (таблица 5.4) накладывают ограничения на температуру дымовых газов, образующихся при сжигании УОН, на выходе из топочной камеры – не более 1050°C [197]. Это условие необходимо учитывать при тепловом расчете котельного агрегата и конструировании топливосжигающего оборудования.

Таблица 5.4 – Состав основных компонентов золы УОН и топливной композиции с добавлением суховского торфа

Образец	Состав золы, %							$\Sigma K/\Sigma O$
	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$	Fe_2O_3	SO_3	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$	
УОН	62,7	9,7	12,4	2,3	5,7	2,9	3,9	5,792
Топливная композиция (УОН 75 % + торф 25 %)	49,1	12,6	11,9	6,7	12,5	3,2	4,0	12,136

При совместном сжигании торфа (25%) и УОН (75%) количество образовавшихся оксидов серы значительно меньше: при сопоставлении интегральных площадей SO_2 от сжигания топливной композиции и исходного УОН, измеренных газоанализатором Тест-1 (Бонэр), видно, что количество образовавшихся оксидов снижается более чем в 5,5 раз (рис. 5.5). В свою очередь, добавление в идентичном количестве (25мас.%) малозольной биомассы (древесных опилок) с характерным низким содержанием кальция в топливную композицию на

основе УОН, при последующем сжигании смеси данный эффект проявляется значительно меньше. Есть основания утверждать, что существенное снижение выбросов серы при сжигании смеси торфа и УОН происходит за счет взаимодействия газовой фазы с минеральной частью торфа. Механизм взаимодействия можно описать следующим образом:

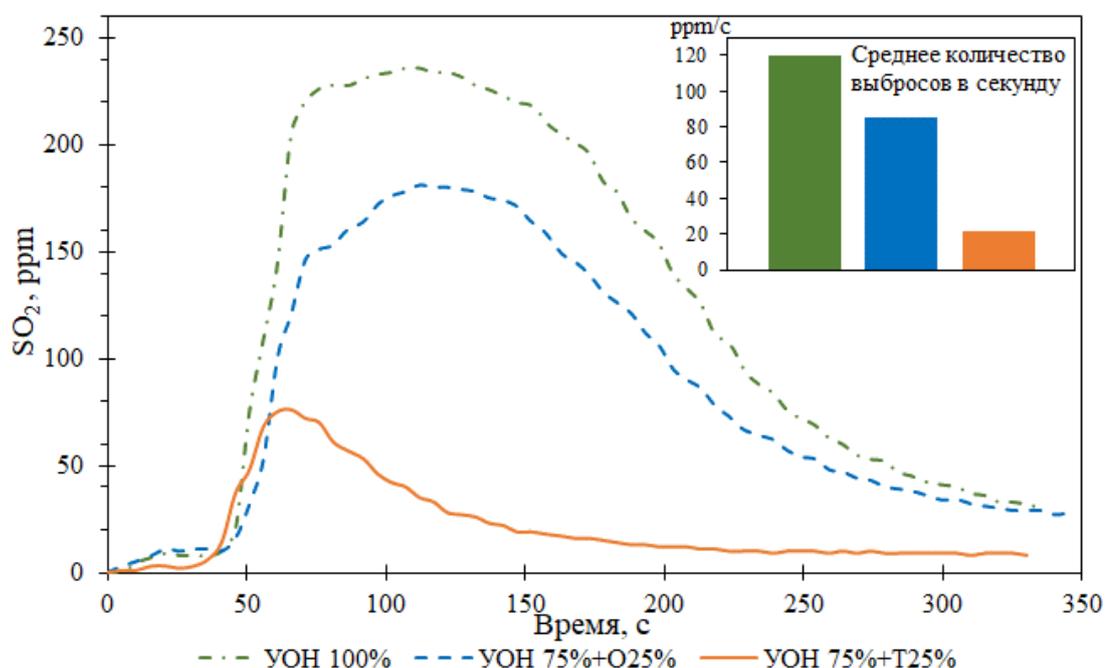


Рисунок 5.5 – Выбросы оксидов серы при сжигании исходного УОН; УОН с добавлением опилок (O) в количестве 25%; УОН с добавлением торфа (T) в количестве 25%

Подтверждением этому служит и состав золы, изученный после сжигания топливной композиции из нефтешлама и торфа (табл. 5.4). При сравнении данных видно, что в зольном остатке топливной композиции содержание оксидов серы

увеличилось в 2,5 раза. Кроме того, за счет минеральной части добавленного торфа произошло увеличение оксидов кальция и магния в 2,2 и 1,1 раза соответственно.

Таким образом, как показано на примере опилок и торфа, простое замещение некоторого количества высокосернистых топлив биомассой (опилки) в топливной композиции приводит к незначительному уменьшению оксидов серы, в отличие от добавления биомассы с высокой долей минеральной составляющей (торф), которая содействует к дополнительному снижению выбросов за счет связывания серы в процессе сжигания.

В заключение можно констатировать, что совместное сжигание углеродистого остатка нефтешлама и высокоминерализованного торфа (25 мас.%) позволяет снизить количество образующихся выбросов SO_2 в несколько раз (более чем в 5 раз), что является положительным фактором для добавления биомассы в топливные композиции с высокосернистыми видами сырья, предназначенное для последующего сжигания.

5.1.3 Сжигание калийсодержащей биомассы

На основании ранее полученных результатов, продемонстрированных в разделе 4.2, по предотвращению спекания зольного остатка ОМП с помощью химической добавки ($CaCO_3$) рассматривается вариант совместного сжигания калийсодержащей биомассы и высокоминерализованного топлива. Предположительно необходимый эффект будет наблюдаться в композиции с топливом, в составе которого присутствует в достаточном количестве карбонат кальция. Как установлено ранее, к таким видам топлива относится суховской торф с содержанием оксида кальция в зольном остатке более 50%, согласно химическому анализу золы (табл 4.2). Вследствие этого проведены исследования по совместному сжиганию мукомольных отходов с добавлением суховского торфа в различных соотношениях.

Полученные после сжигания зольные остатки из исходных ОМП и смесей представлены на рисунке 5.6. Можно отметить, что зольные остатки после сжигания при температуре $815^\circ C$ исходных ОМП и смесей на их основе с

добавлением торфа в количестве 1% и 2% имеют спекшийся характер в виде прочного бесцветного покрытия на поверхности лабораторной чашки. При добавлении 3% торфа к ОМП (рис.5.6г) заметны изменения: зольный остаток в виде агломерата отделяется от поверхности, отсутствует прозрачный налет спекания. Зола смеси мукомольных отходов с добавлением торфа 4% (рис.5.6д) имеет слабоспекшийся характер: агломерат при нажатии распадается на отдельные куски. После сжигания топливной смеси с содержанием торфа 5% (рис.5.6е) образовавшийся зольный остаток имеет порошкообразную рыхлую форму.

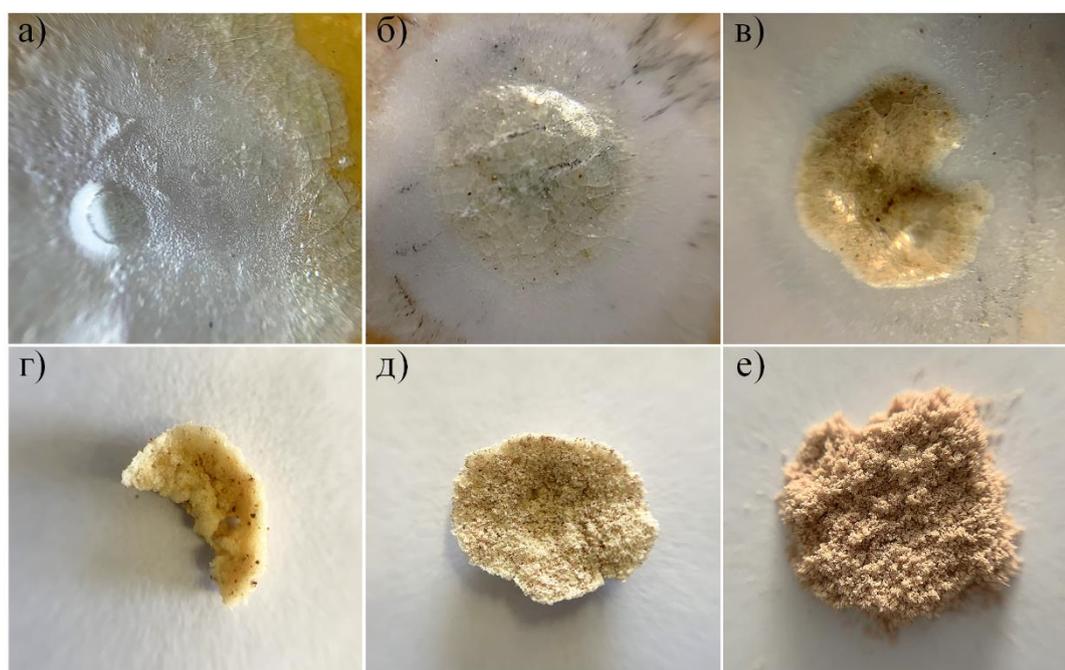


Рисунок 5.6 – Зольные остатки после сжигания топливных смесей из мукомольных отходов и торфа при 815 °С: а – ОМП; (б–е) ОМП с добавкой 1, 2, 3, 4, 5% суховского торфа, соответственно

Повышение температуры озоления до 815°С (ГОСТ Р 55661-2013 для твердого топлива) по сравнению со стандартом, использованным для биомассы (ГОСТ Р 56881-2016), приводит к снижению зольности мукомольных отходов до значения 5,1%. Данный факт связан с плавлением компонентов, содержащихся в минеральной части, с последующим переходом их в газовую фазу [211]. Зольность (на сухую массу) для топливных смесей приведена в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Зольность топливных смесей из ОМП и торфа

Содержание торфа	1%	2%	3%	4%	5%
A^d , %	5,4	5,7	5,9	6,2	6,4

Дальнейшее увеличение доли торфа в смеси нецелесообразно из-за увеличения зольности (A^d смесей растет от 7,2 до 15,6% (рис. 5.7)) и соответствующего этому снижения теплотворной способности. Таким образом, можно заключить, что оптимальная доля добавления торфа к пшеничным отрубям составляет 5%.

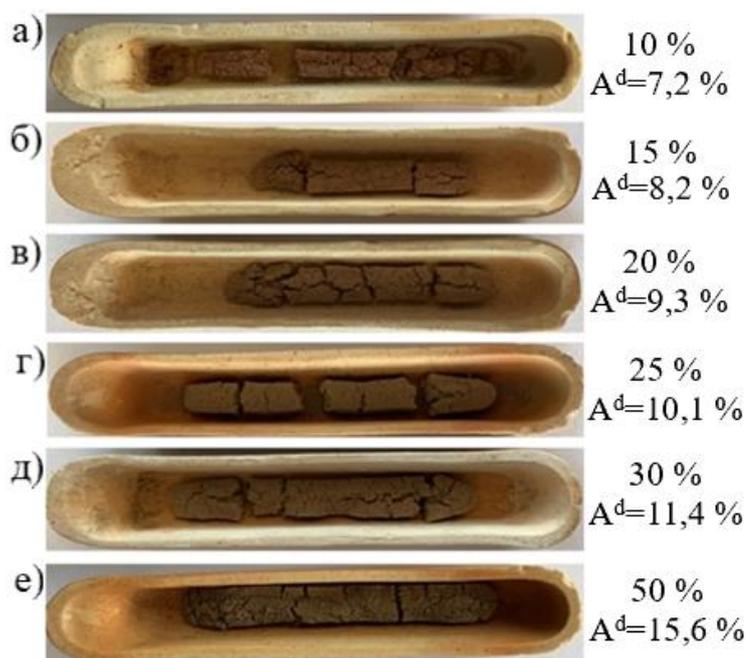


Рисунок 5.7 – Зольный остаток после сжигания при температуре 815 °С топливной композиции из ОМП и торфа с различным процентным содержанием (от 10 до 50%)

Для подтверждения лабораторных результатов проведены исследования на экспериментальной установке по сжиганию мукомольных отходов и торфа по отдельности, а также в составе топливной композиции (доля ОМП 95%, торфа – 5%). Параметры сжигания (температура внутри реактора), используемые в эксперименте, предварительно определены при помощи дифференциально-термического анализа (ТГ и ДСК) на синхронном микротермоанализаторе. Согласно

данным ТГ и ДСК анализов выявлено, что ОМП и торф имеют близкие значения температуры воспламенения (t_{0ig}), равные 220-230°C (рис. 5.8). Завершение реакций горения ОМП наблюдается при температуре 575°C (t_{ig}), после чего выделение теплоты практически не происходит.

Изменение массы при температурах выше 575°C незначительно и, вероятно, связано с преобразованиями в минеральной части [129]. Температура завершения реакций горения торфа (t_{ig}) составляет 300°C. Уменьшение массы образца на 10% в интервале температур 710-810°C можно объяснить разложением карбонатов, содержащихся в торфе: выход углекислого газа из карбонатов торфа составил 9,82% (табл. 3.2). Согласно литературным данным [212], их распад приходится на аналогичные температуры - около 600-800°C.

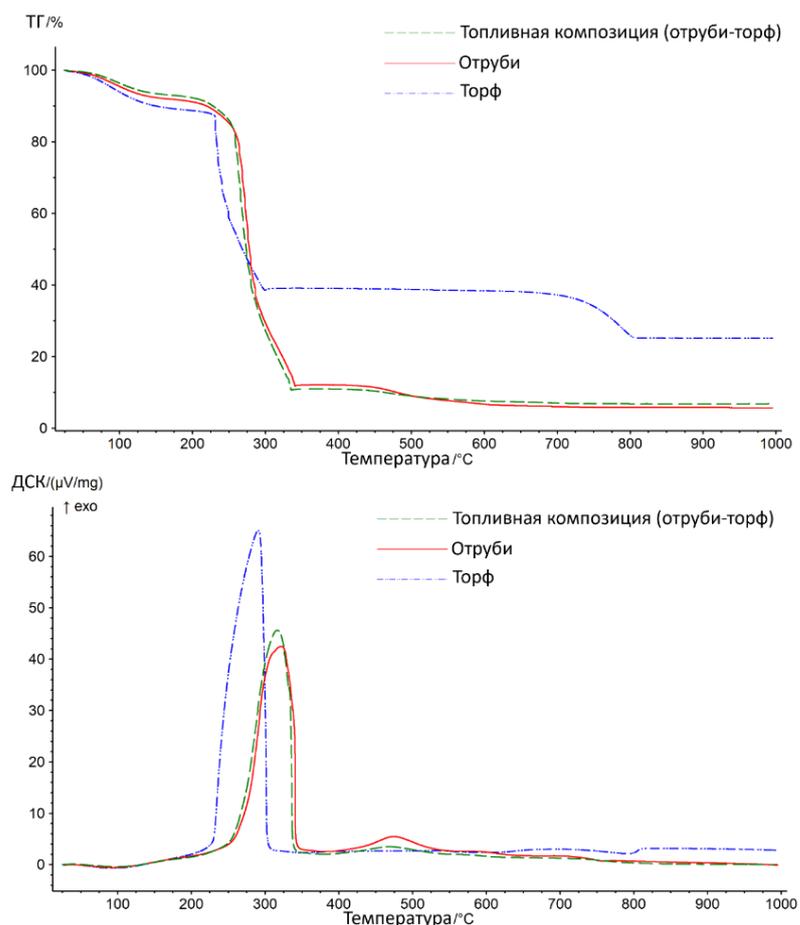


Рисунок 5.8 – Кривые ТГ и ДСК для образцов биомассы в среде воздуха

Основываясь на полученные данные, экспериментальное исследование проведено при температуре 575°C, что соответствует максимальной температуре

завершения реакций горения для исследуемых образцов (t_{ig} для ОМП). В ходе проведения эксперимента температура внутри камеры сгорания повышалась до 620-840°C (температурный разброс связан с неравномерной подачей топлива) и поддерживалась в этом диапазоне до конца эксперимента за счет тепла, выделяющегося в ходе экзотермических реакций горения. Полученные зольные остатки после сжигания топлива в экспериментальной установке представлены на рисунке 5.9.

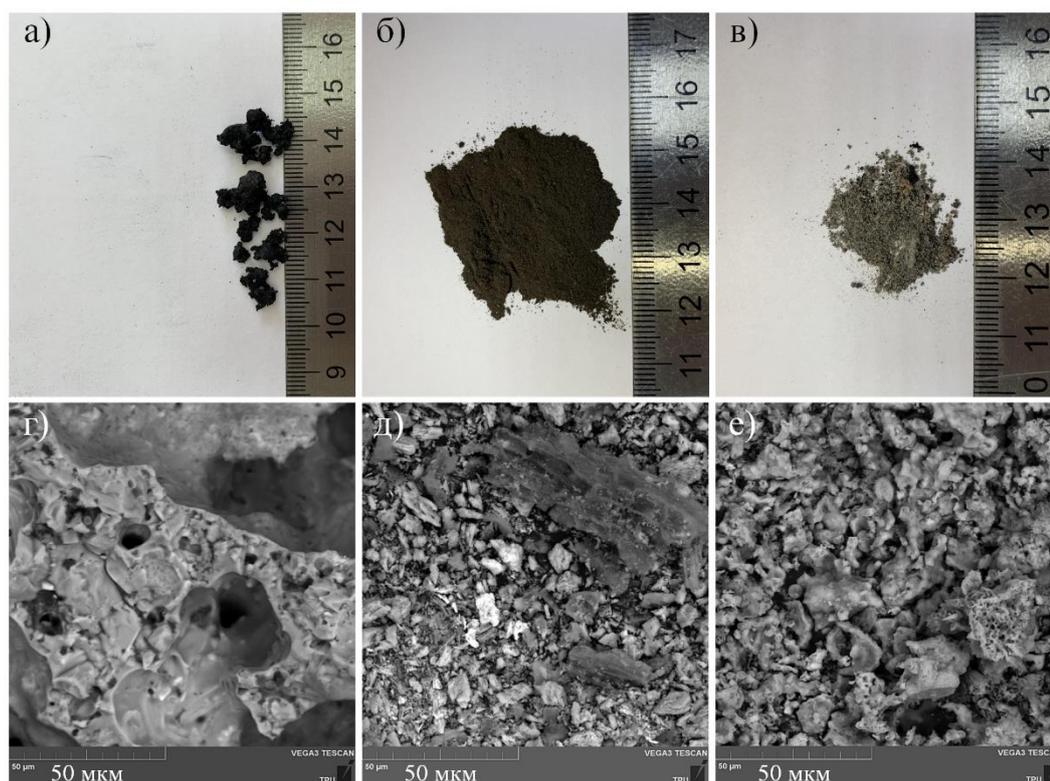


Рисунок 5.9 – Зольные остатки после сжигания исходной биомассы и топливной смеси «отруби-торф» в экспериментальной установке (максимальная температура горения 840°C): а – ОМП; б – торф; в – топливная смесь «ОМП-торф» (5%)

Как и ожидалось, сжиганием на установке получена зола мукомольных отходов в виде агломерационных спёков. В отличие от этого зольный остаток от сжигания торфа имеет порошкообразный вид. Зола топливной смеси с содержанием торфа 5% в ходе эксперимента не образовывала шлаковых скоплений. При визуальном осмотре ограждающих поверхностей камеры сгорания так же отмечено отсутствие загрязнения шлаковыми отложениями.

Для топливной композиции из ОМП и торфа с содержанием последнего в количестве 5% определены основные теплотехнические характеристики, представленные в табл. 5.7.

Таблица 5.7 – Характеристики топливной композиции

Проба	A^d , %	V^{daf} , %	Q_i^r , МДж/кг
Топливная композиция	6,9	80,7	16,4

Согласно результатам определения характеристик плавкости золы, рассматриваемая смесь обладает следующими значениями: температура начала деформации (t_A) – 1100°C, температура размягчения (t_B) – 1110°C, температура перехода в жидкоплавкое состояние (t_C) – 1125°C (рис. 5.10). Относительно исходных пшеничных отрубей (табл. 3.3) наблюдается повышение характерных температур на 320°C.

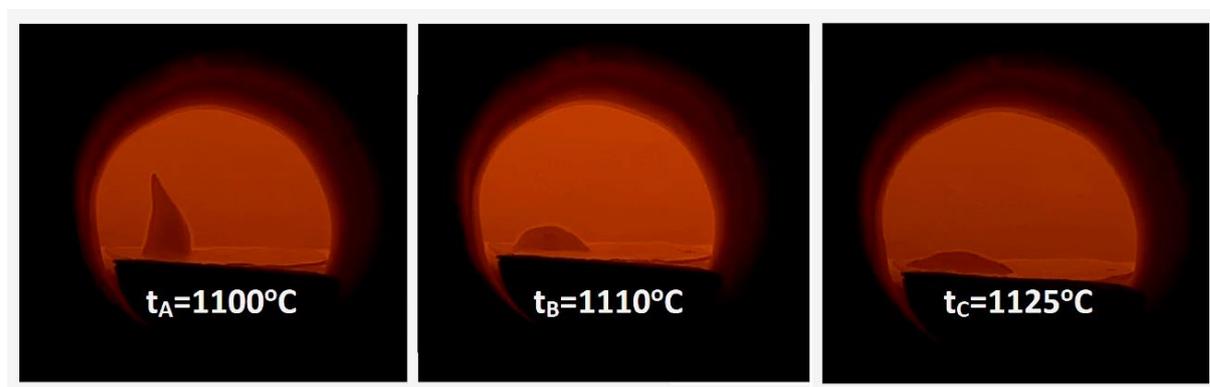


Рисунок 5.10 – Характерные температуры плавкости золы топливной композиции ОМП (95%) и суховского торфа (5%)

Таким образом, можно констатировать, что путем смешивания разных видов биомассы (калийсодержащей и высокозольной) с получением топливных композиций решается актуальная задача повышения конкурентоспособности энергетического использования видов биомассы, склонных к спеканию зольных остатков.

5.2 Теплотехнологическое использование биомассы

В последние годы пиролиз с последующим гранулированием/брикетированием является эффективной технологией преобразования биомассы в топливо для коммунально-бытовых нужд. К тому же, прессование сырья уменьшает затраты на логистику при транспортировке на значительные расстояния.

Для производства спрессованных продуктов зачастую применяют разного рода связующие вещества, которые улучшают адгезию частиц и повышают физико-механические характеристики. Выбор связующих зависит от влияния на прочность, термическую стабильность, стоимость и экологичность получаемых гранул. В настоящее время известен широкий ассортимент связующих органического и неорганического, а также составного происхождения [213].

Общие примеры неорганических связующих веществ, используемых при гранулировании топлив, включают известь, глину, гипс, силикат натрия и цемент. Связующие органического происхождения подразделяются на следующие типы: на основе биомассы (например, коровий навоз, крахмал); на основе смолы, дегтя, нефтяного битума; полимерные связующие [214]. Комбинация двух или более связующих как из органического, так и из неорганического типов, образует составное вещество.

Спрессованное топливо, изготовленное с добавлением неорганических веществ, имеют более высокую прочность, коэффициент уплотнения и гидрофобность по сравнению с гранулами с органическими связующими. Однако такие брикеты обладают повышенной зольностью и, как следствие, низким значением теплотворной способности. Использование органических связующих, в свою очередь, может привести к повышению экологической нагрузки на окружающую среду, например, добавление каменноугольной смолы увеличивает выбросы оксидов азота и серы, а также полиароматических углеводородов [215].

Даже несмотря на огромный выбор связующих, не все вещества в состоянии гарантировать уплотнение продукта. Например, в работе [216] получены результаты о нецелесообразности добавления крахмала в топливные смеси,

состоящие из угольного шлама и соломы. Кроме того, авторами этой работы выявлено, что использование в качестве связующего отработанного компрессорного масла привело к потере прочности пеллет при хранении длительностью более суток.

Таким образом, стоит актуальная задача получения экономически целесообразных топливных гранул с оптимальными теплотехническими характеристиками, а также с высокими показателями прочности и устойчивости к истиранию. Получение гранул из биомассы без дополнительных затрат на связующие вещества делает их доступными для потребителей.

5.2.1 Получение прочного транспортабельного бездымного топлива за счет спекания минеральной части биомассы

Биоуголь, полученный в процессе термической обработки биомассы, в настоящее время обретает свое экологическое и социально-экономическое значение в качестве топлива для обогрева и приготовления пищи. В процессе его получения происходит извлечение летучих веществ из биомассы с образованием высокоуглеродистого твердого остатка, обладающего повышенной теплотой сгорания. Биоуголь считается CO₂-нейтральным продуктом, что делает его ценным сырьем для металлургии (служит восстановителем), фармацевтической промышленности (при получении активированных углей), в бытовой и малой энергетике (для получения бездымного топлива), а также используется в виде адсорбента [217-219].

Одним из наиболее распространенных способов получения бездымных топливных гранул является следующий подход: термическая обработка исходного сырья с получением углеродистого остатка, добавление к этому полукоксу различных связующих веществ, прессование полученной смеси, как итог – получение топлива. Используют также вариант, при котором биомассу сначала брикетируют, после чего брикеты подвергают термическому преобразованию.

Однако получаемое таким образом топливо, как правило, имеет низкие механические характеристики.

При этом от выбора оптимальной температуры пиролиза зависят многие значимые параметры получаемого продукта: количество летучих веществ, содержание серы, механические свойства. К примеру, в работе [220] при попытке получения бездымных топливных брикетов при температуре пиролиза 400°C ни одна изучаемая авторами биомасса не соответствовала нормативным требованиям.

Принимая во внимание, что спекание компонентов мукомольных отходов происходит свыше 675°C и диапазон температур плавкости золы приходится на 700-900°C, для оценки влияния преобразования минеральной части в экспериментах применены температуры пиролиза 500°C, 800°C, 950°C.

Результаты определения характеристик спрессованных гранул из ОМП после пиролиза при различных температурах представлены в таблице 5.8. При анализе результатов, полученных при температуре 500°C, можно отметить значительный выход летучих веществ (более 36%). Данный факт вносит ограничения на использование пеллет в качестве топливных гранул для бытовых нужд, поскольку полученное значение летучих веществ относит их к категории дымных бытовых топлив [221].

Таблица 5.8 – Теплотехнические характеристики пиролизованных пеллет

Температура пиролиза пеллет, °C	Влажность, W^a , %	Зольность на сухую массу A^d , %	Содержание летучих веществ V^{daf} , %	Низшая теплота сгорания Q_i^r , МДж/кг
500	1,87	12,36	36,29	26,75
800	3,37	18,32	6,97	27,32
950	1,08	19,26	4,35	25,76

Спрессованный углеродистый остаток, полученный при более высокой температуре переработки мукомольных отходов (800°C и 950°C), характеризуется низким содержанием летучих веществ (менее 7%). Наличие летучих веществ в

гранулах, полученных при температуре пиролиза 950°C (выше температуры определения выхода летучих согласно ГОСТ Р 55660-2013), можно объяснить тем, что спрессованные гранулы имеют высокую плотность, которая становится препятствием для выхода части продуктов. В свою очередь, при измерении показателя выхода летучих веществ по методике ГОСТ гранула измельчается, что позволяет обеспечить беспрепятственный выход этих продуктов.

С ростом температуры переработки биомассы от 500 до 800°C наблюдается увеличение теплотворной способности получаемых топливных гранул с 26,75 до 27,32 МДж/кг. При дальнейшем повышении температуры до 950°C теплота сгорания снижается до 25,76 МДж/кг, это обусловлено увеличившейся зольностью гранул ($A^d = 19,26\%$). Полученные величины теплотворной способности являются хорошим показателем для бездымного топлива, поскольку соответствуют требованиям различных стандартов: австрийский- O Norm M 7135 (более 18 МДж/кг), немецкий-DIN plus (более 19 МДж/кг), шведский-SS 18 71 20 (более 16,9 МДж/кг). Применительно к РФ полученные гранулы по своим теплотехническим характеристикам полностью соответствуют требованиям ГОСТ Р 57016-2016, согласно которому гранулированный продукт должен обладать следующими параметрами: зольность (на сухую массу) не более 25%; теплота сгорания не менее 16,75 МДж/кг; содержание серы (на сухую беззольную массу) не более 1%.

Однако одним из ключевых показателей качества топливных гранул являются их прочностные характеристики, так как спрессованные продукты должны выдерживать суровые условия погрузки, транспортировки и подачи в топливосжигающее оборудование без образования мелких частиц, увеличивающих величину провала топлива через колосниковую решетку и тем самым снижающих КПД энергетического оборудования. Тестирование на прочность для оценки качества повреждений или количества образующихся мелких частиц является важной задачей для производства высококачественных спрессованных продуктов. Согласно ГОСТ Р 57016-2016 после испытания на истирание механическая прочность пеллет/брикетов должна составлять не менее 80%.

Результаты оценки механической прочности путем испытания на истирание спрессованных продуктов, полученных после пиролиза гранул при различных температурах, представлены на рисунке 5.11, фотографии пеллет после испытания – на рисунке 5.12.

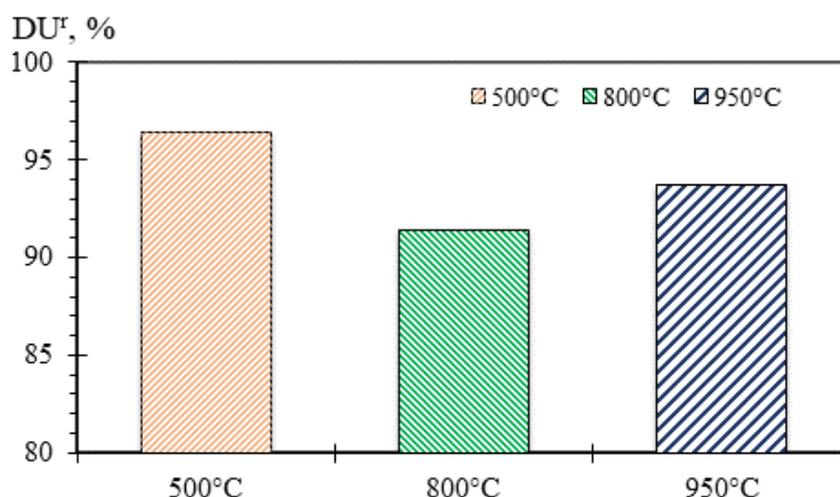


Рисунок 5.11 – Результаты определения механической прочности пеллет, после пиролиза при различных температурах



Рисунок 5.12 – Пеллеты после пиролиза при температурах 500, 800 и 950°C (слева направо) и после испытания на истирание

По полученным данным видно, что гранулы обладают достаточно высокими прочностными характеристиками: у пеллет после термической обработки при температуре 500°C наблюдается процент прочности 96,4%, чуть меньшее значение приходится на пеллеты, полученные при 800 и 950°C – 91,4% и 93,7% соответственно.

Предположительно, высокие характеристики прочности у пеллет, полученных при 500°C, обусловлены наличием неразложившихся при этой температуре смол, которые выступают в качестве связующего вещества, что подтверждается высоким выходом летучих веществ (более 36%, таблица 5.8). Однако, как отмечено ранее продукт со столь высоким выходом летучих веществ не классифицируется как бездымное топливо и, тем более, не может рассматриваться в качестве углеродного восстановителя в металлургической промышленности. При более высоких температурах получения гранул наличие высокой устойчивости к истиранию можно объяснить тем, что наблюдается расплавление компонентов минеральной части с последующим их затвердеванием, приводящим к образованию сеточного каркаса. При сопоставлении характеристик плавкости золы отходов мукомольного производства и полученных данных после испытания на истирание гранул из твердого углеродистого остатка можно отметить, что в процессе термической обработки гранул при температуре 800°C, превышающей значение температуры начала деформации (таблица 3.3), обеспечивается прочность гранулы, составляющая 91,4%. При дальнейшем возрастании температуры до 950°C прочностные свойства увеличиваются до 93,7 %, что связано с переходом части минеральных веществ в жидкоплавкое состояние при температуре 860°C.

Как итог, получены спрессованные продукты из углеродистого остатка биомассы, использование которых может стать высококалорийным и легкодоступным дешевым источником тепла для отдаленных районов. Полученные топливные гранулы могут эффективно использоваться в качестве бездымного топлива для объектов социально-бытового назначения, для котлов в частных и муниципальных отопительных системах, а также использоваться в металлургической промышленности в качестве замены кокса, полученного из коксующихся марок угля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрены наиболее распространённые виды биомассы на территории Томской области применительно к использованию в энергетическом секторе. Объектами исследования выбраны и изучены различного происхождения представители нескольких отраслей: отходы лесопромышленного комплекса (сосновые опилки, щепа из различных пород древесины), отходы сельского хозяйства (солома), отходы мукомольного производства (некондиционные пшеничные отруби), отходы кондитерской фабрики (скорлупа кедровых орехов) и низинный торф с месторождения Суховское.

Для эффективного вовлечения биомассы в качестве топлива проведено установление свойств минеральной части посредством комплексного использования различных методов, высокоточных приборов и экспериментальных установок. На основании полученных результатов даны рекомендации по эффективному энергетическому использованию биомассы, а также по теплотехнической переработке.

Согласно поставленным задачам по результатам работы сформулированы нижеследующие выводы.

1. Разработана методика и лабораторная база для комплексного изучения минеральной части биомассы с использованием фракционного разделения в тяжёлых жидкостях, позволяющая изучить разнообразный состав и характеристики минеральной части фракций различной плотности с помощью широкого спектра различных методов и физических экспериментов.

2. Расширена база теплотехнических характеристик биомассы, а также сформирована база данных о составе и свойствах минеральной части различных видов биомассы, распространённой в Томской области. По результатам выявлено, что пробы имеют широкую вариативность: зольность (A^d) колеблется от 1,0 до 22,8%, значения теплоты сгорания (Q_i^r) – в диапазоне от 11,8 до 18,1 МДж/кг. При анализе содержания элементов относительно других исследуемых образцов у торфа наблюдается преобладающая доля кальция в составе, у мукомольных

отходов – калия и хлора. Установлено, что рассматриваемая биомасса обладает низкой степенью шлакования: температура плавкости золы составляет свыше 1200°C , что не накладывает нормативных ограничений на температурный режим в топочной камере котельного агрегата. Исключением являются мукомольные отходы, у которых температура жидкоплавкого состояния не превышает 860°C .

3. Установлено, что минеральная часть торфа Суховского месторождения сформирована органоминеральными сростками и внешними примесями. При фракционном разделении ОМП установлено, что спекание их зольного остатка во время сжигания происходит при температуре выше 675°C . Выявлено, что соотношение Са/К является существенным фактором, влияющим на спекание зольного остатка в процессе сжигания отходов мукомольного производства.

4. По результатам исследования даны следующие рекомендации: фракционное разделение по плотности можно рассматривать как элемент системы мероприятий по вовлечению высокоминерализованных видов биомассы, в частности торфа, в топливно-энергетический баланс. При этом будет наблюдаться положительный эколого-экономический эффект, проявляющийся в снижении удельных вредных выбросов и себестоимости выработки тепло- и электроэнергии.

Добавление торфа в количестве 5% к отходам мукомольного производства позволяет предотвратить шлакование и повысить температуры плавкости золы топливной композиции ($t_A=1100^{\circ}\text{C}$; $t_B=1110^{\circ}\text{C}$; $t_C=1125^{\circ}\text{C}$).

Установлено, что при термической переработке пеллет, полученных из ОМП, происходящие преобразования их минеральной части улучшают прочностные характеристики при испытании на истирание и позволяют получить транспортабельное бездымное топливо.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. International Energy Agency. CO₂ Emissions from Fuel Combustion-Highlights. 2021. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-co2-emissions-in-2021-2>
2. Kpalo S. Y. et al. A review of technical and economic aspects of biomass briquetting // Sustainability. – 2020. – Т. 12. – Vol. 11. – P. 4609
3. Энергетический центр СКОЛКОВО 2020. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://energy.skolkovo.ru/en/senec/>
4. Rockström J., Steffen, W., Noone K., Persson Å., Chapin F. S., Lambin E. F., Foley J. A safe operating space for humanity // Nature. – 2009. – Т. 461. – Vol.7263. – P. 472-475.
5. Change Intergovernmental Panel On Climate. Climate change 2007: the physical science basis // Agenda. – 2007. – Vol. 6, Issue 07. – P. 333.
6. Hansen J. et al. Target atmospheric CO₂: Where should humanity aim? // arXiv preprint arXiv:0804.– Vol.1126. – 2008.
7. Дюжев В. Г. Взаимосвязь оценки инновационного потенциала и формирования инновационных денежных потоков от использования технологий нетрадиционной возобновляемой энергетики // Ученые записки Крымского федерального университета имени ВИ Вернадского. Экономика и управление. – 2012. – Т. 25. – №. 1.
8. BP Annual Report, 2017 // BP [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.bp.com/en/global/corporate/investors/results-and-reporting/annual-report.html>
9. World Energy Outlook [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.iaee.org/2012
10. Ellabban O., Abu-Rub H., Blaabjerg F. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – Vol. 39. – P. 748-764.

11. Ермоленко Г. В. Энергополитика Европейского Союза в области возобновляемой энергетики - драйвер её роста // Справочник по возобновляемой энергетике Европейского союза. 2016. С. 3-28.
12. Apergis N., Payne J. E. Renewable energy consumption and economic growth: evidence from a panel of OECD countries // Energy policy. – 2010. – Vol. 38, Issue 1. – P. 656-660.
13. Sadorsky P. Renewable energy consumption and income in emerging economies // Energy policy. – 2009. – Vol. 37, Issue 10. – P. 4021-4028.
14. Energy // Официальный сайт Евросоюза. – 2019 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy-and-energy-union>
15. Федеральный Закон «Об электроэнергетике» от 26.03.2003 №35-ФЗ [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/901856089>
16. Сухоручкина Т.Ю., Атращенко О.С. Проблемы развития возобновляемых источников энергетики в России // Энерго-и ресурсосбережение: промышленность и транспорт. – 2016. – №. 2. – С. 40-43.
17. Маликова О. И., Златникова М. А. Государственная политика в области развития возобновляемой энергетики // Государственное управление. Электронный вестник. – 2019. – №. 72.
18. Возобновляемая энергетика // Гринпис в России [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.greenpeace.org/russia/ru/campaigns/energy/>
19. Клименко В.В. Рост потенциала возобновляемых источников энергии в России в условиях глобального потепления // Научно-технические ведомости СПбПУ. Сер.: Естественные и инженерные науки, 2019. – Т. 25, № 3
20. Analytical review of RosBusinessConsulting "Alternative energy market". – М.: – 2016. – 244 с.
21. Vaona A. The effect of renewable energy generation on import demand // Renewable energy. – 2016. – Vol. 86. – P. 354-359.
22. Kahia M., Aïssa M.S.B., Lanouar C. Renewable and non-renewable energy use-economic growth nexus: The case of MENA Net Oil Importing Countries // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – Vol. 71. – P. 127-140.

23. Лапаева О.Ф и др. Современные проблемы и перспективы развития топливно-энергетического комплекса // Экономические отношения. – 2019. – Том 9. – № 3. – С. 2129-2142.
24. Ревич Б. А. Риски здоровья населения при изменении климата арктического макрорегиона // Научные труды: Институт народнохозяйственного прогнозирования РАН. – 2020. – №. 18.
25. Irfan M. et al. Solar energy development in Pakistan: Barriers and policy recommendations // Sustainability. – 2019. – Vol. 11, Issue 4. – P. 1206. <https://www.mdpi.com/2071-1050/11/4/1206/html>
26. Blaschke T., Biberacher M., Gadocha S., Schardinger I. Energy landscapes: Meeting energy demands and human aspirations // Biomass and Bioenergy. – 2013. – Vol. 55. – P. 3-16.
27. Luqman M., Ahmad S. R., Khan S., Ahmad U., Raza, A., Akmal F. Estimation of solar energy potential from rooftop of Punjab Government Servants Cooperative Housing Society Lahore using GIS // Smart Grid and Renewable Energy. – 2015. – Vol. 6, Issue 05. – P. 128.
28. International Satellite Cloud Climatology Project (ISCCP). [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://isccp.giss.nasa.gov/>
https://www.ez2c.de/ml/solar_land_area/
29. Beheshti S.M., Ghassemi H., Shahsavan-Markadeh R. An advanced biomass gasification–proton exchange membrane fuel cell system for power generation // Journal of Cleaner Production. – 2016. – Vol. 112. – P. 995-1000.
30. Arvidsson M., Morandin M., Harvey S. Biomass gasification-based syngas production for a conventional oxo synthesis plant–greenhouse gas emission balances and economic evaluation // Journal of Cleaner production. – 2015. – Vol. 99. – P. 192-205.
31. IEA World Energy Outlook 2017. [Электронный ресурс]. Режим доступа: iea.org.
32. Srirangan K. Akawi, L., Moo-Young, M., Chou, C. P. Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources // Applied energy. – 2012. – Vol. 100. – P. 172-186.

33. World Energy Resources: 2013 Survey. Ch. 7. Bioenergy. London, World Energy Council. – 2013. – P. 24.
34. Ryu C., Yang Y.B., Nasserzadeh V., Swithenbank J. Thermal reaction modeling of a large municipal solid waste incinerator // Combustion Science and Technology. – 2004. – Vol. 176, Issue 11. – P. 1891-1907.
35. Sami M. et al. Co-firing of coal and biomass fuel blends // Progress in energy and combustion science. – 2001. – Vol. 27, Issue 2. – P. 171-214.
36. Clauser N. M. et al. Biomass waste as sustainable raw material for energy and fuels // Sustainability. – 2021. – Vol. 13, Issue 2. – P. 794.
37. Mana A. A. Allouhi A., Ouazzani K., Jamil A. Feasibility of agriculture biomass power generation in Morocco: Techno-economic analysis // Journal of Cleaner Production. – 2021. – Vol. 295. – P. 126293.
38. Balat M., Kirtay E., Balat H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals Energy Convers Manage. – 2009. – Vol. 50, – P. 3147-3157.
39. Saidur R. et al. A review on biomass as a fuel for boilers // Renewable and sustainable energy reviews. – 2011. – Vol. 15, Issue 5. – P. 2262-2289.
40. Ruiz J. A. et al. Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – T. 18. – P. 174-183.
41. Bauen A. Future energy sources and systems-acting on climate change and energy security // Journal of Power Sources. – 2006. – Vol. 157, Issue 2. – P. 893-901.
42. Caputo A. C. Palumbo, P.C. Pelagagge, F. Economics of biomass energy utilization in combustion and gasification plants: effects of logistic variables // Biomass and Bioenergy. – 2005. – Vol. 28, Issue 1. – P. 35-51.
43. Самборская В. Д. Опыт и перспективы использования альтернативной энергетики в Швеции и Финляндии // Научный электронный журнал Меридиан. – 2020. – №. 6. – С. 399-401.
44. Energiewende A. Sandbag // The European power sector in 2019: up-to-date analysis of the electricity transition. – 2019.

45. European bioenergy day: What is the EU-28 Bioenergy Consumption? [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.europeanbioenergyday.eu/bioenergy-facts/bioenergy-in-europe/what-is-the-eu28-bioenergy-consumption>
46. Харитонов М.С., Шульган В.И. Анализ европейских тенденций развития биоэнергетики и потенциала древесной биомассы в Калининградской области // Вестник молодежной науки. – 2019. – №. 5. – С. 22.
47. Дроздник И. Д., Борискина Н. И., Близнюк Т. И. Альтернативные источники получения энергоресурсов в мире и Украине // УглеХимический журнал. – 2017. – №. 6. – С. 32-37.
48. Schorling M., Enders C., Voigt C. A. Assessing the cultivation potential of the energy crop *Miscanthus giganteus* for Germany // *Gcb Bioenergy*. – 2015. – Vol. 7, Issue 4. – P. 763-773.
49. Василев Р. Г. Значение биоэнергетики для развития территорий Российской Федерации // Вестник биотехнологии и физико-химической биологии им. ЮА Овчинникова. – 2016. – Т. 12. – №. 1. – С. 23-28.
50. Интернет- платформа Biowatt [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.biowatt.com.ua
51. Laitinen S. et al. Exposure to biological and chemical agents at biomass power plants // *Biomass and Bioenergy*. – 2016. – Vol. 93. – P. 78-86.
52. Государственный баланс запасов полезных ископаемых РФ. Торф. Сводные данные. М. – 2017.
53. Александров Г.А. Скворцова Г.Г., Вякина И.В., Яблонев А.Л. Торфодобывающая промышленность России: проблемы возрождения и перспективы развития // Национальные интересы: приоритеты и безопасность. – 2016. – №. 8. – С. 341.
54. Хейккиля Илкка. Торфяной бизнес в Финляндии: материалы Всероссийского торфяного форума. Тверь, М.: Ассоциация менеджеров России. – 2011. – С. 53–56.

55. Al-Shemmeri T. T., Yedla R., Wardle D. Thermal characteristics of various biomass fuels in a small-scale biomass combustor // *Applied Thermal Engineering*. – 2015. – Vol. 85. – P. 243-251.
56. Матвейчук А. С., Рудавина Е. В., Чернявский Н. В. Комплексное исследование физико-химических и теплотехнических свойств соломы и шелухи для разработки требований к энергетическому топливу из отходов биомассы // *Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии*. – 2011. – №. 3. – С. 103-106.
57. Nikolaisen L., Nielsen C., Larsen M.G. Straw for energy production. *Technology-Environment-Economy*. – 1998.
58. Крамар В.Г., Жовмир Н.М., Зубенко В.И., Чаплыгин С.М. и др. Топливные свойства пожнивных остатков кукурузы // *Промышленная теплотехника* – 2009. – Т.31. – №5. – С. 76-80.
59. Ryu C., Yang Y. B., Nasserzadeh V., Swithenbank J. Thermal reaction modeling of a large municipal solid waste incinerator // *Combustion Science and Technology*. – 2004. – Vol. 176, Issue 11. – P. 1891-1907.
60. Международное энергетическое агентство. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.ieabcc.nl/>
61. Paulrud S., Nilsson C. Briquetting and combustion of spring-harvested reed canary-grass: effect of fuel composition // *Biomass and Bioenergy*. – 2001. – Vol. 20, Issue 1. – P. 25-35.
62. Thunman H., Leckner B. Influence of size and density of fuel on combustion in a packed bed // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2005. – Vol. 30, Issue 2. – P. 2939-2946.
63. Celma A. R., Rojas S., López-Rodríguez F. Waste-to-energy possibilities for industrial olive and grape by-products in Extremadura // *Biomass and Bioenergy*. – 2007. – Vol. 31, Issue 7. – P. 522-534.
64. Sokhansanj S., Kumar A., Turhollow A. F. Development and implementation of integrated biomass supply analysis and logistics model (IBSAL) // *Biomass and Bioenergy*. – 2006. – Vol. 30, Issue 10. – P. 838-847.

65. Huisman W., Venturi P., Molenaar J. Costs of supply chains of *Miscanthus giganteus* // *Industrial Crops and Products*. – 1997. – Т. 6. – Vol. 3-4. – P. 353-366.
66. Vassilev S. V. et al. Ash contents and ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion // *Fuel*. – 2017. – Vol. 208. – P. 377-409.
67. Алехнович А. Н., Богомолов В. В., Артемьева Н. В. Совместное факельное сжигание биомасс с углем // *Теплоэнергетика*. – 2001. – №. 2. – С. 26-33
68. Yustiawati, Kihara, Y., Sazawa, K. et al. Effects of peat fires on the characteristics of humic acid extracted from peat soil in Central Kalimantan, Indonesia // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2015. – Vol. 22, Issue 4. – P. 2384-2395.
69. Allen J. et al. Logistics management and costs of biomass fuel supply // *International Journal of Physical Distribution & Logistics Management*. – 1998.
70. Rentizelas A. A., Tolis A. J., Tatsiopoulos I. P. Logistics issues of biomass: The storage problem and the multi-biomass supply chain // *Renewable and sustainable energy reviews*. – 2009. – Vol. 13, Issue 4. – P. 887-894.
71. Жовмир Н.М., Гелетуха Г.Г., Железная Т.А., Сленкин М.В. Обзор технологий совместного сжигания биомассы и угля на электрических станциях зарубежных стран // *Промышленная теплотехника*. – 2006.
72. Варочко А.Г., Забегаев А.И., Тихомиров И.В. Способ получения электроэнергии из некондиционной топливной биомассы и устройство для его осуществления. – 2017.
73. Литун Д. С., Рябов Г. А. Трехзонный инженерный метод теплового расчета топок с кипящим слоем на основе данных промышленных исследований распределения тепловыделения при сжигании биомассы // *Теплоэнергетика*. – 2016. – №. 2. – С. 65-65.
74. Мунц В. А., Баскаков А. П. Тепловой расчет топок со стационарным низкотемпературным и циркулирующим кипящим слоем // *Теплоэнергетика*. – 1990. – №. 1. – С. 74.
75. Тепловой расчет котельных агрегатов (нормативный метод). М.: Энергия, 1973.

76. Werther J. et al. Combustion of agricultural residues // *Progress in energy and combustion science*. – 2000. – Vol. 26, Issue 1. – P. 1-27.
77. Preto F. et al. Combustion trials of rice hulls in a pilot-scale fluidized bed // *Proceeding international conference fluidized bed combustor*. – 1987. – Vol. 2. – P. 1123-1127.
78. Nielsen H. P. et al. The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers // *Progress in energy and combustion science*. – 2000. – Vol. 26, Issue 3. – P. 283-298.
79. Morris J. D. et al. Mechanisms and mitigation of agglomeration during fluidized bed combustion of biomass: A review // *Fuel*. – 2018. – Vol. 230. – P. 452-473.
80. Demirbas A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues // *Progress in energy and combustion science*. – 2005. – Vol. 31, Issue 2. – P. 171-192.
81. Kær S. K., Rosendahl L.A., Baxter L.L. Towards a CFD-based mechanistic deposit formation model for straw-fired boilers // *Fuel*. – 2006. – Vol. 85, Issue 5-6. – P. 833-848.
82. Niu Y. et al. Investigations on biomass slagging in utility boiler: Criterion numbers and slagging growth mechanisms // *Fuel processing technology*. – 2014. – Vol. 128. – P. 499-508.
83. Johansson L. S. et al. Properties of particles in the fly ash of a biofuel-fired circulating fluidized bed (CFB) boiler // *Energy & Fuels*. – 2008. – Vol. 22, Issue 5. – P. 3005-3015.
84. Westberg H. M., Byström M., Leckner B. Distribution of potassium, chlorine, and sulfur between solid and vapor phases during combustion of wood chips and coal // *Energy & Fuels*. – 2003. – Vol. 17, Issue 1. – P. 18-28.
85. Wang L. et al. Investigation of rye straw ash sintering characteristics and the effect of additives // *Applied energy*. – 2016. – Vol. 162. – P. 1195-1204.

86. Vassilev S. V., Vassileva C. G., Vassilev V. S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview // *Fuel*. – 2015. – Vol. 158. – P. 330-350.
87. Rabemanolontsoa H., Saka S. Comparative study on chemical composition of various biomass species // *RSC advances*. – 2013. – Vol. 3, Issue 12. – P. 3946-3956.
88. Nunes L. J. R., Matias J. C. O., Catalão J. P. S. Biomass in the generation of electricity in Portugal: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 71. – P. 373-378.
89. Vassilev S. V. et al. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass // *Fuel*. – 2012. – Vol. 94. – P. 1-33.
90. Vassilev S.V., Braekman-Danheux C., Laurent P. Characterization of refuse-derived char from municipal solid waste: 1. Phase-mineral and chemical composition // *Fuel processing technology*. – 1999. – Vol. 59, Issue 2-3. – P. 95-134.
91. Vassilev S.V., Braekman-Danheux C. Characterization of refuse-derived char from municipal solid waste: 2. Occurrence, abundance and source of trace elements // *Fuel processing technology*. – 1999. – Vol. 59, Issue 2-3. – P. 135-161.
92. McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass // *Bioresource technology*. – 2002. – Vol. 83, Issue 1. – P. 37-46.
93. Werkelin J., Skrifvars B.J., Hupa M. Ash-forming elements in four Scandinavian wood species. Part 1: Summer harvest // *Biomass and Bioenergy*. – 2005. – Vol. 29, Issue 6. – P. 451-466.
94. Obernberger I. et al. Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions // *Biomass and bioenergy*. – 1997. – Vol. 12, Issue 3. – P. 211-224.
95. Obernberger I., Brunner T., Bärnthaler G. Chemical properties of solid biofuels-significance and impact // *Biomass and Bioenergy*. – 2006. – Vol. 30, Issue 11. – P. 973-982.
96. Henrich E. et al. A two-stage pyrolysis/gasification process for herbaceous waste biomass from agriculture // *Progress in thermochemical biomass conversion*. – 2008. – P. 221.

97. Yin C. et al. Grate-firing of biomass for heat and power production // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2008. – Vol. 34, Issue 6. – P. 725-754.
98. Cassida K. A. et al. Biofuel component concentrations and yields of switchgrass in south central US environments // *Crop Science*. – 2005. – Vol. 45, Issue 2. – P. 682-692.
99. Misra M. K. et al. Wood ash composition as a function of furnace temperature // *Biomass and Bioenergy*. – 1993. – Vol. 4, Issue 2. – P. 103-116.
100. Reumerman P. J., Van den Berg D. Reduction of fouling, slagging and corrosion characteristics of miscanthus (the BIOMIS project) report // EC contract FAIR-98-3571. – 2002.
101. Рахманкулов М. М., Паращенко В. М. Технология литья жаропрочных сплавов // М.: Интермет Инжиниринг. – 2000. – 464 с.
102. Baxter L. L. et al. The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences // *Fuel processing technology*. – 1998. – Vol. 54, Issue 1-3. – P. 47-78.
103. Козлов А. Н., Свищев Д. А. Превращение минеральной части древесного топлива в процессах термохимической конверсии // *Химия твердого топлива*. – 2016. – № 4. – С. 22-27.
104. Van Lith S. C. et al. Release to the gas phase of inorganic elements during wood combustion. Part 2: influence of fuel composition // *Energy & Fuels*. – 2008. – Vol. 22, Issue 3. – P. 1598-1609.
105. Miles T. R. et al. Boiler deposits from firing biomass fuels // *Biomass and Bioenergy*. – 1996. – Vol. 10, Issue 2-3. – P. 125-138.
106. Сосин Д. В., Литун Д. С., Рыжий И. А., Штегман А. В. Опыт сжигания лузги подсолнечника в пылеугольных котлах Кумертауской ТЭЦ // *Теплоэнергетика*. – 2020. – № 1. – С. 15-22.
107. Jiménez S., Ballester J. Formation and emission of submicron particles in pulverized olive residue combustion // *Aerosol Science and Technology*. – 2004. – Vol. 38, Issue 7. – P. 707-723.

108. Зеликов Е. Н. и др. Загрязнение и коррозия пароперегревателей котлов на ТЭС, сжигающих твердые бытовые отходы и биомассу // Теплоэнергетика. – 2008. – №. 11. – С. 73-77.
109. Yin C., Rosendahl L. A., Kær S. K. Grate-firing of biomass for heat and power production // Progress in Energy and combustion Science. – 2008. – Vol. 34, Issue 6. – P. 725-754.
110. Zhou H., Jensen P.A., Frandsen F.J. Dynamic mechanistic model of superheater deposit growth and shedding in a biomass fired grate boiler // Fuel. – 2007. – Vol. 86, Issue 10-11. – P. 1519-1533.
111. Vaughan D. Chloride corrosion and its inhibition in refuse firing // D. A. Vaughan, and others, Battelle Columbus Labs., Ohio, Ash Deposits and Corrosion Due to Impurities in Combustion Gases, R. W. Bryers(ed.), Washington, DC, Hemisphere Publishing Corp. – 1978. – P. 473-493.
112. Frandsen F. J. Utilizing biomass and waste for power production—a decade of contributing to the understanding, interpretation and analysis of deposits and corrosion products // Fuel. – 2005. – Vol. 84, Issue 10. – P. 1277-1294.
113. Pettersson J. et al. KCl induced corrosion of a 304-type austenitic stainless steel at 600 C; the role of potassium // Oxidation of Metals. – 2005. – Vol. 64, Issue 1. – P. 23-41.
114. Raveendran K., Ganesh A., Khilar K. C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics // Fuel. – 1995. – Vol. 74, Issue 12. – P. 1812-1822.
115. Feldmann, H. F. et al. In 'Biomass as a Non-Fossil Fuel Source' (Ed. D. L. Klass), American Chemical Society, Washington, DC. – 1981. – Vol. 144.
116. Lin X. et al. Effects of alkali and alkaline earth metals on the co-pyrolysis of cellulose and high-density polyethylene using TGA and Py-GC/MS // Fuel Processing Technology. – 2019. – Vol. 191. – P. 71-78.
117. Wilson F., Tremain P., Moghtaderi B. Characterization of biochars derived from pyrolysis of biomass and calcium oxide mixtures // Energy & Fuels. – 2018. – Vol. 32, Issue 4. – P. 4167-4177.

118. Auber M. Effet catalytique de certains inorganiques sur la sélectivité des réactions de pyrolyse rapide de biomasses et de leurs constituents: дис. – Institut National Polytechnique de Lorraine, – 2009.

119. Hu S. et al. Effects of inherent alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis at different temperatures // *Bioresource technology*. – 2015. – Vol. 192. – P. 23-30.

120. Motasemi F., Ani F. N. A review on microwave-assisted production of biodiesel // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2012. – Vol. 16, Issue 7. – P. 4719-4733.

121. Peng Z. et al. Microwave absorption capability of high volatile bituminous coal during pyrolysis // *Energy & fuels*. – 2012. – Vol. 26, Issue 8. – P. 5146-5151.

122. Marland S., Merchant A., Rowson N. Dielectric properties of coal // *Fuel*. – 2001. – Vol. 80, Issue 13. – P. 1839-1849.

123. Moghtaderi B., Meesri C., Wall T. F. Pyrolytic characteristics of blended coal and woody biomass // *Fuel*. – 2004. – Vol. 83, Issue 6. – P. 745-750

124. Wan Y. et al. Microwave-assisted pyrolysis of biomass: Catalysts to improve product selectivity // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2009. – Vol. 86, Issue 1. – P. 161-167.

125. Kuan W. H. et al. Catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse by using microwave heating // *Bioresource technology*. – 2013. – Vol. 146. – P. 324-329.

126. Chen M. et al. Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2008. – Vol. 82, Issue 1. – P. 145-150.

127. Ethaib S. et al. Microwave-assisted pyrolysis of biomass waste: A mini review // *Processes*. – 2020. – Vol. 8, Issue 9. – P. 1190.

128. Волкова Е. С., Мельник М. А. Энергетическая характеристика возобновляемых природных ресурсов региона средствами ГИС (на примере Томской области) // *Успехи современного естествознания*. – 2016. – №. 2. – С. 148-153.

129. Лесной план Томской области / Департамент разв. Предприним. и реального сектора экономики ТО; ОАО «Лесинвест»; ИМКЭС СО РАН. – Книга 1. – Томск, 2008. – 238 с.

130. Паспорт агропромышленного комплекса Томской области за 2014 г. [электронный ресурс.]. Режим доступа:
<https://tomsk.gov.ru/documents/front/view/id/4603>

131. Волкова Е. С., Мельник М. А., Фузелла Т. Ш. Оценка альтернативных биоэнергетических ресурсов в контексте концепции устойчивого развития региона // Национальные интересы: приоритеты и безопасность. – 2015. – №. 43 (328).

132. Касицкая Л.В., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Копаница Н.О., Кудряков А.И. Торфяные ресурсы Томской области и пути их использования в строительстве. – Томск: Изд-во STT, 2007. – 292 с.

133. Warren B. E., Farrell D. J. The nutritive value of full-fat and defatted Australian rice bran. II. Growth studies with chickens, rats and pigs // Animal Feed Science and Technology. – 1990. – Vol. 27, Issue 3. – P. 229-246.

134. Chen X., Yang H., Wang Z. The effect of different dietary levels of defatted rice bran on growth performance, slaughter performance, serum biochemical parameters, and relative weights of the viscera in Geese // Animals. – 2019. – Т. 9. – Vol. 12. – P. 1040.

135. Казаков Е. Д. Пшеничные диетические отруби, их производство, место в питании // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 1997. – №. 4-5.

136. Панина Е. В., Руденко А. А. Исследование изменений показателей качества мучных кондитерских изделий с использованием грубо обработанных злаковых в процессе хранения // Технологии и товароведение сельскохозяйственной продукции. – 2019. – №. 2. – С. 82-86.

137. Мальченко Д. А. Анализ мирового опыта использования соломы зерновых // Главный редактор: НА Краснова Технический редактор: ЮО Канаева. – 2018.

138. Гелетуха Г. Г., Железная Т. А., Трибой А. В. Перспективы выращивания и использования энергетических культур в Украине. Часть 2 // Промышленная теплотехника. – 2015.

139. Картушина Ю. Н., Храмова В. Н., Севрюкова Г. А. Использование отходов сельского хозяйства в качестве источников вторичного сырья // Новые подходы к разработке технологий производства и переработки сельскохозяйственной продукции. – 2018. – С. 195-199.

140. Анохина Т.А., Кадыров Р.М., Бардиян Т.Г. Запашка соломы в качестве органического удобрения почвы и санирующего средства. – Жодино: НПЦ НАН Беларуси по земледелию. – 2009. – С. 27.

141. Дороганова О. В., Мирошниченко, Н. А., Свергузова, С. В., Дороганова, Е. В. Использование отработанного сорбционного материала в качестве выгорающей добавки к керамическим смесям // Экономика строительства и природопользования. – 2019. – №. 2 (71).

142. Получение целлюлозосодержащих продуктов из скорлупы кедровых орехов в условиях органосольвентного способа в среде уксусной кислоты / А.А. Ефремов, Е.С. Павлова, К.Б. Оффан, И.В. Кротова // Химия растительного сырья. – 1998. – № 3. – С. 87-92

143. Chen D. et al. Pyrolysis polygeneration of pine nut shell: quality of pyrolysis products and study on the preparation of activated carbon from biochar // Bioresource Technology. – 2016. – Vol. 216. – P. 629-636.

144. Киселев В.П., Кукса Ю.Н., Ефремов А.А. Возможности использования скорлупы кедрового ореха в качестве модификатора нефтяного битума // Химия растительного сырья. – 2001. – № 3. – С. 59-53.

145. Фузелла Т. Ш. Количественная оценка и картографирование энергopotенциала гумусового слоя для почв Томской области // Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2013. IX Междунар. науч. контр.: Междунар. науч. конф. «Экономическое развитие Сибири и Дальнего Востока. Экономика природопользования, землеустройство, лесоустройство, управление недвижимостью»: сб. материалов в

4 т. (Новосибирск, 15-26 апреля 2013 г.). Новосибирск: СГГА, 2013. – Т. 4, ч. 2. – С. 113–115.

146. Рахманкулов Д. Л. и др. Успехи и проблемы производства альтернативных источников топлива и химического сырья. Пиролиз биомассы // Башкирский химический журнал. – 2008. – Т. 15. – №. 2.

147. Волкова Е. С. Потенциальные возможности использования отходов лесопромышленного комплекса Томской области как составной части местных возобновляемых источников энергии // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2015. – Т. 3. – №. 4.

148. Фокин С. В., Фомина О. А. Современное состояние лесного и лесоперерабатывающего комплекса Западной Сибири //Сборник статей II всероссийской (национальной) научно-практической конференции" Современные научно-практические решения в АПК". – 2018. – С. 149-152.

149. Стрельский В.А. Использование отходов по «БЛПК» в сельском хозяйстве / Стрельский В.А., Коржевская Т.С., Белова Т.П., Осокина В.Ф. // Производство кормовых и биологически активных продуктов на основе низкосортной древесины и отходов лесопромышленного комплекса. – Красноярск, 1988. – С. 8-11.

150. Карницкий Н. Б. и др. Определение физических параметров отложений на поверхностях нагрева котлов методами математического моделирования в условиях ограниченной информации // Наука и техника. – 2010. – №. 1.

151. Кнотько А. В., Пресняков И. А., Третьяков Ю. Д. Химия твердого тела. – М.: Издательский центр Академия, 2006. – 304 с.

152. Алехнович А. Н. Актуальные вопросы исследования шлакующих свойств углей и шлакования котлов // Сб. док. V науч.-практ. конф., «Минеральная часть топлива, шлакование, очистка котлов, улавливание и использование золы. – 2011. – С. 1-9.

153. Шестак Я. и др. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ. – Мир, 1987. – 456 с.

154. Кузнецова Г. А. Качественный рентгенофазовый анализ: методические указания // Иркутск: ИГУ. – 2005.

155. Лебедев И.К., Карякин С.К., Заворин А.С. Результаты исследования исходной минеральной части березовского угля // Известия Томского ордена Октябрьской революции и ордена трудового красного знамени политехнического института им. С.М. Кирова. – 1974. – Т.283.

156. Алехнович А.Н., Талова В.М., Богомолов В.В., Гладков В.Е. Исследования энергетических углей методом химического фракционирования и оценка их обрастающих свойств. Теплотехника. – 2001. – Т.48. – С. 401-409.

157. Alekhnovich A.N. Ash and slagging in coal-fired boilers. Chelyabinsk: Abris-print; – 2016. – P.504

158. Фоменко Т.Г., Бутовецкий В.С., Погарцева Е.М. Исследование углей на обогатимость. - М.: "Недра", 1978. – С. 52-59.

159. Кавун Д. А. Исследование фракционирования минеральной части твердого топлива с целью определения вещественного состава // Современные техника и технологии: сборник трудов XXI международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 5-9 октября 2015 г. Т. 1. – Томск, 2015. – Изд-во ТПУ, 2015. – Т. 1. – С. 69-71.

160. Заворин А.С. Состав и тепловые свойства минеральной части бурых углей (теплотехнический аспект). Новосибирск: Изд-во Института теплофизики СО РАН, – 1997.

161. Mohan D., Pittman Jr C. U., Steele P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review // Energy & fuels. – 2006. – Vol. 20, Issue 3. – P. 848-889.

162. Saidur R. et al. A review on biomass as a fuel for boilers // Renewable and sustainable energy reviews. – 2011. – Vol. 15, Issue 5. – P. 2262-2289.

163. Steenari B. M. et al. Investigation of ash sintering during combustion of agricultural residues and the effect of additives // Energy & Fuels. – 2009. – Vol. 23, Issue 11. – P. 5655-5662.

164. Gilbe C. et al. Slagging characteristics during residential combustion of biomass pellets // Energy & Fuels. – 2008. – Vol. 22, Issue 5. – P. 3536-3543.

165. Wang L. et al. Effects of sewage sludge and marble sludge addition on slag characteristics during wood waste pellets combustion // *Energy & Fuels*. – 2011. – Vol. 25, Issue 12. – P. 5775-5785.

166. Arvelakis S. et al. Effect of leaching on the ash behavior of olive residue during fluidized bed gasification // *Biomass and Bioenergy*. – 2002. – Vol. 22, Issue 1. – P. 55-69.

167. Abelha, Mourão Vilela C. et al. Combustion improvements of upgraded biomass by washing and torrefaction (Article) // *Fuel*. – 2019. – Vol. 253. – P.1018-1033.

168. Li Y., Liu H. High-pressure densification of wood residues to form an upgraded fuel // *Biomass and Bioenergy*. – 2000. – Vol. 19, Issue 3. – P. 177-186.

169. Shaw M. D., Karunakaran C., Tabil L. G. Physicochemical characteristics of densified untreated and steam exploded poplar wood and wheat straw grinds // *Biosystems Engineering*. – 2009. – Vol. 103, Issue 2. – P. 198-207.

170. Garrido M. A., Conesa J. A., Garcia M. D. Characterization and production of fuel briquettes made from biomass and plastic wastes // *Energies*. – 2017. – Vol. 10, Issue 7. – P. 850.

171. РМГ 61-2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – Введ. 2012-09-01. – М.: Стандартинформ, 2012.

172. ГОСТ Р 8.736-2011. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. – Введ. 2013-01-01. – М.: Стандартинформ, 2013.

173. Вдовченко В.С., Мартынова М.И., Новицкий Н.В., Юшина Г.Д. Энергетическое топливо СССР. Ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут и горючий природный газ: справочник. – Москва: Энергоатомиздат, 1991. – 183 с.

174. Лис Л. С. и др. Торфяные месторождения Республики Беларусь, пригодные для комплексного освоения на ближайшую и отдаленную перспективу. – Минск: Беларуская навука, 2013. – 115 с.

175. Liu Y. et al. Effect of water washing on reactivities and NO_x emission of Zhundong coals // *Journal of the Energy Institute*. – 2016. – Vol. 89, Issue 4. – P. 636-647.

176. Werther J. et al. Combustion of agricultural residues // *Progress in energy and combustion science*. – 2000. – Vol. 26, Issue 1. – P. 1-27.

177. Nosek R. et al. Investigation of pellet properties produced from a mix of straw and paper sludge // *Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 10, Issue 16. – P. 5450.

178. Olanders B., Steenari B. M. Characterization of ashes from wood and straw // *Biomass and Bioenergy*. – 1995. – Vol. 8, Issue 2. – P. 105-115.

179. Magdziarz A. et al. Mineral phase transformation of biomass ashes—Experimental and thermochemical calculations // *Renewable Energy*. – 2018. – Vol. 128. – P. 446-459.

180. Henriksson M., Berglund L. A. Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol. 106, Issue 4. – P. 2817-2824.

181. Vassilev S. V., Tascón J. M. D. Methods for characterization of inorganic and mineral matter in coal: a critical overview // *Energy & Fuels*. – 2003. – Vol. 17, Issue 2. – P. 271-281.

182. Waples D. W., Waples J. S. A review and evaluation of specific heat capacities of rocks, minerals, and subsurface fluids. Part 1: Minerals and nonporous rocks // *Natural resources research*. – 2004. – Vol. 13, Issue 2. – P. 97-122.

183. Tabakaev R., Ibraeva K., Yazykov N., Shanenkov I., Dubinin Y., Zavorin A. The study of highly mineralized peat sedimentation products in terms of their use as an energy source // *Fuel*. – 2020. – Vol. 271. – P. 117593.

184. Rudmin M. et al. Authigenic and detrital minerals in peat environment of Vasyugan swamp, Western Siberia // *Minerals*. – 2018. – Vol. 8, Issue 11. – P. 500.

185. Feng X., Simpson A. J., Simpson M. J. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces // *Organic Geochemistry*. – 2005. – Vol. 36, Issue 11. – P. 1553-1566.

186. Ticknor K. V., Vilks P., Vandergraaf T. T. The effect of fulvic acid on the sorption of actinides and fission products on granite and selected minerals // *Applied Geochemistry*. – 1996. – Vol. 11, Issue 4. – P. 555-565.

187. Zherebtsov S. I., Ismagilov Z. R. Effect of the alkylation of brown coal and peat on the composition and properties of humic acids isolated from them // *Solid fuel chemistry*. – 2012. – Vol. 46, Issue 6. – P. 339-351.

188. Кузнецов Б. Н. Катализ химических превращений угля и биомассы // Новосибирск: Изд-во СО АН СССР. 1990. – 25 с.

189. Senior C. L. et al. Distribution of trace elements in selected pulverized coals as a function of particle size and density // *Fuel Processing Technology*. – 2000. – Vol. 63, Issue 2-3. – P. 215-241.

190. Ibraeva K., Tabakaev R., Yazykov N., Rudmin M., Dubinin Y., Zavorin A. Flour-milling waste as a potential energy source. The study of the mineral part // *Fuel*– 2021. – Vol. 285. – 119240.

191. Lindström E. et al. Slagging characteristics during combustion of cereal grains rich in phosphorus // *Energy & Fuels*. – 2007. – Vol. 21, Issue 2. – P. 710-717.

192. Thy P., Leshner C. E., Jenkins B. M. Experimental determination of high-temperature elemental losses from biomass slag // *Fuel*. – 2000. – Vol. 79, Issue 6. – P. 693-700.

193. Yeletsky P. M. et al. Conversion of natural feedstocks to porous carbons via carbonization in fluidized catalyst bed followed by leaching the feedstock mineral template phase: A comparison of biomass and sedimentary raw materials // *Fuel Processing Technology*. – 2022. – Vol. 226. – 107076.

194. Кузнецов Г. В., Янковский С. А. Эффективность применения композитных топлив из угля и древесины в промышленной энергетике // *Материаловедение. Энергетика*. – 2017. – Т. 23. – №. 3. – С. 29-36.

195. Вершинина К. Ю., Лырщиков С. Ю., Стрижак П. А. Зажигание топливных суспензий, приготовленных на основе отходов обогащения угля и нефтепродуктов // *Физика горения и взрыва*. – 2018. – Т. 54. – №. 3. – С. 137-146.

196. Глушков Д. О., Стрижак П. А., Чернецкий М. Ю. Органоводоугольное топливо: проблемы и достижения (обзор) // Теплоэнергетика. – 2016. – №. 10. – С. 31-41.
197. Фурсов И.Д. Конструирование и тепловой расчет паровых котлов. – Барнаул: Изд-во АЛТГТ, 2016. –297 с.
198. Keller V. et al. Coal-to-biomass retrofit in Alberta–value of forest residue bioenergy in the electricity system // Renewable energy. – 2018. – Т. 125. – P. 373-383.
199. Khorshidi Z., Ho M. T., Wiley D. E. The impact of biomass quality and quantity on the performance and economics of co-firing plants with and without CO2 capture // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2014. – Vol. 21. – P. 191-202.
200. Dodbiba G. et al. Combination of sink–float separation and flotation technique for purification of shredded PET-bottle from PE or PP flakes // International Journal of Mineral Processing. – 2002. – Vol. 65, Issue 1. – P. 11-29.
201. Pongstabodee S., Kunachitpimol N., Damronglerd S. Combination of three-stage sink–float method and selective flotation technique for separation of mixed post-consumer plastic waste // Waste management. – 2008. – Vol. 28, Issue 3. – P. 475-483.
202. Tabakaev R. B. , Khaustov S. A., Cherkashina G. A., Kazakov A. Low-grade fuels of Tomsk region: prospects for energy use // Bulletin Of The Tomsk Polytechnic University-Geo Assets Engineering. – 2015. – Vol. 326, Issue 9. – P. 106-113.
203. Bals B. D., Dale B. E. Developing a model for assessing biomass processing technologies within a local biomass processing depot // Bioresource technology. – 2012. – Vol. 106. – P. 161-169.
204. Fattouh B. Energy transition, uncertainty, and the implications of change in the risk preferences of fossil fuels investors. – 2019.
205. Жилина И. Ю. Глобальное потепление: поиск решений // Социальные и гуманитарные науки: Отечественная и зарубежная литература, Экономика: Реферативный журнал. – 2019. – №. 3. – С. 44-52.

206. Kweku D. W. et al. Greenhouse effect: greenhouse gases and their impact on global warming // *Journal of Scientific research and reports*. – 2018. – Vol. 17, Issue 6. – P. 1-9.

207. Dong H., Dai H., Geng Y., Fujita Ts., Liu Zh., Xie Y., Wu R., Fujii M., Masui T., Tang L. Exploring impact of carbon tax on China's CO₂ reductions and provincial disparities // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 77. – P. 596–603.

208. Росляков П.В. Методы защиты окружающей среды. Москва: Изд-во МЭИ, – 2007.

209. Oka S. N. Fundamental processes during coal combustion in Fluidized Beds // EJ Anthony. *Fluidized Bed Combustion*. New York, BASEL. Marcel Dekker Inc. – 2004. – P. 211-355.

210. Theis M., Skrifvars B. J., Hupa M., Tran H. Fouling tendency of ash resulting from burning mixtures of biofuels. Part 1: Deposition rates // *Fuel*. – 2006. – Vol. 85, Issue 7-8. – P. 1125-1130.

211. Vassilev S.V., Baxter D., Vassileva C.G. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types // *Fuel*. – 2014. – Vol. 117. – P. 152-183.

212. Чайкин В. Г., Вишняков А. К., Непряхин А. Е. Способ предотвращения, локализации и тушения пожара на торфяных месторождениях. – 2006.

213. Zhang G. et al. Review of briquette binders and briquetting mechanism // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – Vol. 82. – P. 477-487.

214. Долматов С. Н., Никончук А. В., Геваргис М. Ю. Исследование прочности и зольности топливных брикетов из отходов древесного угля, изготовленных на основе различных вяжущих веществ // *Хвойные бореальной зоны*. – 2018. – Т. 36. – №. 1.

215. Si T., Cheng J., Zhou F., Zhou J., Cen K. Control of pollutants in the combustion of biomass pellets prepared with coal tar residue as a binder // *Fuel*. – 2017. – Vol. 208. – P. 439-446.

216. Романов Д. С. Эксплуатационные и энергетические характеристики низкосортных топливных пеллет // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXV Международного симпозиума имени академика МА Усова студентов и молодых учёных, посвященного 120-летию горногеологического образования в Сибири. – 2021. – Т. 2. – С. 195-197.

217. Орлова Н. Е., Лабутова Н. М., Орлова Е. Е., Банкаина Т. А. Биохимические и микробиологические аспекты применения биоугля в качестве мелиоранта почв // Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства. – 2017. – С. 323-325.

218. Якушевич Н.Ф. и др. Особенности технологии выплавки силикомарганца и повышение ее эффективности с применением полукокса // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2018. – Т. 1. – №. 11. – С. 58-68.

219. Страхов В. М. и др. Получение углеродистых сорбентов экологического назначения из отходов полукокса // ББК30. 69. – 2008. – С. 47

220. Blesa M. J., Fierro V., Miranda J. L., Moliner R., Palacios J. M. Effect of the pyrolysis process on the physicochemical and mechanical properties of smokeless fuel briquettes // Fuel Processing Technology. – 2001. – Vol. 74, Issue 1. – P. 1-17.

221. Попов С. Н. и др. Особенности брикетирования бурых углей Якутии // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014. – №. 9. – С. 405-412/

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Определение погрешности измерений

Таблица А1 – Оценка погрешности измерений теплотехнических характеристик исследуемой биомассы

Вид топлива	Среднее значение величины	Единица измерения величины	Предел воспроизводимости при P=0,95, R	Стандартное отклонение воспроизводимости при P=0,95, σ_R	Показатель точности (границы абсолютной погрешности измерений при P=0,95), $\pm\Delta$
Влажность W^a					
Торф	9,9	%	0,5	0,2	0,4
ОМП	9,9				
Солома	7,0				
Щепа	7,8				
Опилки	7,0				
Скорлупа	13,0				
Зольность на сухую массу A^d					
Торф	22,8	%	0,2	0,1	0,2
ОМП	6,9				
Солома	2,8				
Щепа	1,9				
Опилки	1,6				
Скорлупа	1,0				
Выход летучих веществ на сухую беззольную массу V^{daf}					
Торф	74,8	%	2,4	0,9	1,8
ОМП	81,0		2,4	0,9	1,8
Солома	78,5		2,1	0,8	1,6
Щепа	81,5		2,4	0,9	1,8
Опилки	83,4		2,4	0,9	1,8
Скорлупа	69,7		2,2	0,8	1,6
Низшая теплота сгорания Q_i^r					
Торф	11,8	МДж/кг	0,3	0,1	0,2
ОМП	16,6				
Солома	17,7				
Щепа	17,1				
Опилки	18,1				
Скорлупа	18,1				

Таблица А2 – Оценка погрешности измерений элементного состава торфа

Результат параллельного измерения X, %	Среднее арифметическое результатов параллельных измерений \bar{X} , %	Среднее квадратическое отклонение результатов измерений $S(\bar{X})$ при P=0,95, %	Доверительные границы случайной погрешности результатов измерений $\pm\Delta$ при P=0,95, %
--	---	--	---

Массовая доля углерода C^{daf}			
52,12	52,06	0,11	0,30
52,56			
51,79			
51,80			
52,05			
Массовая доля водорода H^{daf}			
6,27	6,31	0,06	0,17
6,05			
6,34			
6,40			
6,47			
Массовая доля азота N^{daf}			
3,43	3,58	0,04	0,11
3,64			
3,63			
3,74			
3,45			
Массовая доля серы S^{daf}			
0,23	0,20	0,02	0,06
0,21			
0,13			
0,15			
0,27			
Массовая доля кислорода O^{daf}			
37,95	37,85	0,07	0,19
37,54			
38,11			
37,91			
37,76			

Таблица А3 – Оценка погрешности измерений элементного состава отходов мукомольного производства

Результат параллельного измерения X , %	Среднее арифметическое результатов параллельных измерений \bar{X} , %	Среднее квадратическое отклонение результатов измерений $S(\bar{X})$ при $P=0,95$, %	Доверительные границы случайной погрешности результатов измерений $\pm \Delta$ при $P=0,95$, %
Массовая доля углерода C^{daf}			
48,94	48,44	0,11	0,30
48,63			
48,16			
48,28			
48,18			
Массовая доля водорода H^{daf}			
6,94	6,92	0,01	0,03
6,96			
6,91			

6,90			
6,89			
Массовая доля азота N^{daf}			
2,93	3,05	0,03	0,08
3,06			
2,92			
3,12			
3,18			
Массовая доля серы S^{daf}			
0,00	0,00	-	-
0,01			
0,00			
0,00			
0,01			
Массовая доля кислорода O^{daf}			
41,16	41,59	0,09	0,25
41,33			
41,99			
41,70			
41,74			

Таблица А4 – Оценка погрешности измерений элементного состава соломы

Результат параллельного измерения X , %	Среднее арифметическое результатов параллельных измерений \bar{X} , %	Среднее квадратическое отклонение результатов измерений $S(\bar{X})$ при $P=0,95$, %	Доверительные границы случайной погрешности результатов измерений $\pm \Delta$ при $P=0,95$, %
Массовая доля углерода C^{daf}			
50,20	50,20	0,24	0,66
51,04			
50,97			
49,05			
49,37			
Массовая доля водорода H^{daf}			
6,21	6,36	0,07	0,19
6,63			
6,69			
6,18			
6,10			
Массовая доля азота N^{daf}			
0,98	1,09	0,03	0,08
1,15			
1,24			
0,96			
1,11			
Массовая доля серы S^{daf}			
0,01	0,00	-	-
0,00			

0,01			
0,00			
0,00			
Массовая доля кислорода O^{daf}			
42,59	42,35	0,32	0,89
41,13			
41,03			
43,81			
43,42			

Таблица А5 – Оценка погрешности измерений элементного состава щепы

Результат параллельного измерения X , %	Среднее арифметическое результатов параллельных измерений \bar{X} , %	Среднее квадратическое отклонение результатов измерений $S(\bar{X})$ при $P=0,95$, %	Доверительные границы случайной погрешности результатов измерений $\pm \Delta$ при $P=0,95$, %
Массовая доля углерода C^{daf}			
51,17	50,32	0,90	2,49
47,38			
48,73			
49,97			
54,34			
Массовая доля водорода H^{daf}			
5,95	6,05	0,05	0,14
6,00			
6,22			
6,24			
5,84			
Массовая доля азота N^{daf}			
0,35	0,24	0,04	0,11
0,24			
0,13			
0,08			
0,42			
Массовая доля серы S^{daf}			
0,00	0,00	-	-
0,01			
0,01			
0,00			
0,00			
Массовая доля кислорода O^{daf}			
42,53	43,39	0,89	2,47
46,37			
44,91			
43,71			
39,40			

Таблица А6 – Оценка погрешности измерений элементного состава опилок

Результат параллельного измерения X , %	Среднее арифметическое результатов параллельных измерений \bar{X} , %	Среднее квадратическое отклонение результатов измерений $S(\bar{X})$ при $P=0,95$, %	Доверительные границы случайной погрешности результатов измерений $\pm \Delta$ при $P=0,95$, %
Массовая доля углерода C^{daf}			
50,08	52,50	0,67	1,86
55,50			
51,70			
52,16			
53,08			
Массовая доля водорода H^{daf}			
6,82	6,58	0,11	0,30
6,34			
6,33			
7,06			
6,37			
Массовая доля азота N^{daf}			
0,21	0,22	0,01	0,03
0,22			
0,22			
0,22			
0,22			
Массовая доля серы S^{daf}			
0,01	0,00	-	-
0,00			
0,01			
0,00			
0,00			
Массовая доля кислорода O^{daf}			
42,88	40,70	0,61	1,69
37,94			
41,75			
40,56			
40,33			

Таблица А7 – Оценка погрешности измерений элементного состава скорлупы орехов

Результат параллельного измерения X , %	Среднее арифметическое результатов параллельных измерений \bar{X} , %	Среднее квадратическое отклонение результатов измерений $S(\bar{X})$ при $P=0,95$, %	Доверительные границы случайной погрешности результатов измерений $\pm \Delta$ при $P=0,95$, %
Массовая доля углерода C^{daf}			
52,00	51,81	0,04	0,11
51,80			
51,72			
51,71			

51,84			
Массовая доля водорода H^{daf}			
6,37	6,39	0,01	0,03
6,42			
6,40			
6,40			
6,36			
Массовая доля азота N^{daf}			
0,25	0,24	0,01	0,03
0,24			
0,26			
0,24			
0,22			
Массовая доля серы S^{daf}			
0,00	0,00	-	-
0,00			
0,01			
0,00			
0,01			
Массовая доля кислорода O^{daf}			
41,38	41,56	0,04	0,11
41,54			
41,61			
41,65			
41,57			

Таблица А8 – Оценка погрешности измерений минеральных компонентов исследуемой биомассы

Результат параллельного измерения, %	Среднее арифметическое результатов измерений \bar{X} , %	Средняя квадратичная погрешность $S(\bar{X})$, %	Доверительный интервал $\pm\Delta$, %
Торф			
Калий	0,026	0,001	0,001
Кальций	7,986	0,129	0,331
Магний	1,876	0,009	0,020
Натрий	2,415	0,050	0,119
Фосфор	0,403	0,008	0,018
Кремний	0,596	0,011	0,026
Алюминий	0,340	0,007	0,015
Железо	0,839	0,015	0,036
Хлор	0,127	0,02	0,004
ОМП			
Калий	1,119	0,010	0,022
Кальций	0,101	0,001	0,003

Магний	1,465	0,036	0,080
Натрий	1,603	0,032	0,075
Фосфор	0,255	0,006	0,013
Кремний	0,141	0,003	0,007
Алюминий	1,053	0,023	0,056
Железо	0,025	0,001	0,002
Хлор	0,299	0,006	0,014
Солома			
Калий	0,533	0,011	0,026
Кальций	0,254	0,005	0,012
Магний	1,718	0,032	0,077
Натрий	1,640	0,019	0,045
Фосфор	0,034	0,001	0,001
Кремний	0,348	0,005	0,013
Алюминий	0,787	0,006	0,014
Железо	0,029	0,001	0,002
Хлор	0,234	0,005	0,011
Щепа			
Калий	0,049	0,001	0,003
Кальций	0,167	0,005	0,011
Магний	1,659	0,039	0,092
Натрий	1,963	0,041	0,100
Фосфор	0,011	0,000	0,001
Кремний	0,032	0,001	0,002
Алюминий	0,162	0,002	0,006
Железо	0,038	0,001	0,002
Хлор	0,139	0,003	0,007
Опилки			
Калий	0,034	0,001	0,002
Кальций	0,084	0,002	0,004
Магний	1,968	0,044	0,104
Натрий	2,429	0,062	0,147
Фосфор	0,005	0,000	0,000
Кремний	0,305	0,006	0,015
Алюминий	0,159	0,004	0,009
Железо	0,020	0,000	0,001
Хлор	0,127	0,002	0,005
Скорлупа орехов			
Калий	0,340	0,006	0,017
Кальций	0,054	0,001	0,002
Магний	1,601	0,031	0,077

Натрий	2,320	0,057	0,138
Фосфор	0,026	0,001	0,001
Кремний	0,033	0,001	0,002
Алюминий	0,548	0,012	0,029
Железо	0,087	0,002	0,005
Хлор	0,151	0,003	0,007

Таблица А9 – Оценка погрешности измерений теплотехнических характеристик фракции ОМП

Фракции, кг/м ³	Среднее значение величины	Единица измерения величины	Предел воспроизводимости при P=0,95, R	Стандартное отклонение воспроизводимости при P=0,95, σ_R	Показатель точности (границы абсолютной погрешности измерений при P=0,95), $\pm\Delta$
Влажность W^a					
≤1400	6,66	%	0,50	0,20	0,40
1400-1450	8,17				
1450-1490	8,98				
≥1490	9,37				
Зольность на сухую массу A^d					
≤1400	2,94	%	0,20	0,10	0,20
1400-1450	4,50				
1450-1490	7,20				
≥1490	9,23				
Выход летучих веществ на сухую беззольную массу V^{daf}					
≤1400	87,55	%	2,40	0,90	1,80
1400-1450	82,81		2,40	0,90	1,80
1450-1490	83,8		2,10	0,80	1,60
≥1490	81,34		2,40	0,90	1,80
Нижняя теплота сгорания Q_i^r					
≤1400	21,6	МДж/кг	0,30	0,10	0,20
1400-1450	18,1				
1450-1490	17,1				
≥1490	15,3				

Таблица А10 – Оценка погрешности измерений теплотехнических характеристик фракций торфа

Фракции, кг/м ³	Среднее значение величины	Единица измерения величины	Предел воспроизводимости при P=0,95, R	Стандартное отклонение воспроизводимости при P=0,95, σ_R	Показатель точности (границы абсолютной погрешности измерений)
-------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	--	--	---

					при P=0,95), ±Δ
Влажность W^a					
≤1400	12,0	%	0,5	0,2	0,4
1400-1600	12,3				
1600-1800	11,7				
1800-2280	6,6				
≥2280-2860	3,9				
Зольность на сухую массу A^d					
≤1400	9,5	%	0,2	0,1	0,2
1400-1600	13,5				
1600-1800	19,8				
1800-2280	38,6				
≥2280-2860	46				
Низшая теплота сгорания Q_i^r					
≤1400	23,4	МДж/кг	0,3	0,1	0,2
1400-1600	15,8				
1600-1800	12,6				
1800-2280	6,1				
≥2280-2860	4,5				

Таблица А11 – Оценка погрешности измерений минеральных компонентов фракции торфа

Результат параллельного измерения, %	Среднее арифметическое результатов измерений \bar{X} , %	Средняя квадратичная погрешность $S(\bar{X})$, %	Доверительный интервал $\pm\Delta$, %
1400-1600			
Калий (ppm)	239,350	6,544	15,477
Кальций	4,190	0,042	0,103
Кремний	0,406	0,010	0,025
Магний	1,754	0,027	0,065
Фосфор	0,222	0,003	0,008
Алюминий	0,411	0,012	0,028
Хлор	0,125	0,002	0,005
Железо	0,819	0,004	0,011
Натрий	2,241	0,024	0,075
Марганец (ppm)	589,867	4,975	12,791
1600-1800			
Калий (ppm)	235,114	9,539	23,343
Кальций	6,589	0,069	0,168

Кремний	0,384	0,009	0,022
Магний	2,031	0,043	0,138
Фосфор	0,306	0,008	0,019
Алюминий	0,491	0,012	0,027
Хлор	0,110	0,002	0,005
Железо	0,813	0,008	0,020
Натрий	1,948	0,027	0,074
Марганец (ppm)	813,329	6,774	16,576
1800-2280			
Калий (ppm)	328,000	7,3485	20,3994
Кальций	10,146	0,005	0,014
Кремний	0,513	0,008	0,026
Магний	2,357	0,050	0,159
Фосфор	0,517	0,034	0,094
Алюминий	1,081	0,020	0,062
Хлор	0,232	0,006	0,014
Железо	0,702	0,010	0,028
Натрий	1,721	0,031	0,099
Марганец (ppm)	542,140	12,095	33,575
≥2280-2860			
Калий (ppm)	312,680	5,292	14,692
Кальций	24,916	0,397	1,262
Кремний	0,698	0,008	0,021
Магний	2,384	0,022	0,071
Фосфор	0,715	0,012	0,032
Алюминий	1,159	0,014	0,044
Хлор	0,120	0,0030	0,008
Железо	0,401	0,004	0,012
Натрий	1,235	0,026	0,012
Марганец (ppm)	362,420	3,126	8,678

Таблица А12 – Оценка погрешности измерений элементного состава фракций торфа

Результат параллельного измерения X , %	Среднее арифметическое результатов параллельных измерений \bar{X} , %	Среднее квадратическое отклонение результатов измерений $S(\bar{X})$ при $P=0,95$, %	Доверительные границы случайной погрешности результатов измерений $\pm \Delta$ при $P=0,95$, %
≤1400			
C^{daf}	56,95	0,62	0,22
H^{daf}	7,44	0,02	0,01

N^{daf}	2,40	0,02	0,01
S^{daf}	0,05	0,01	0,01
O^{daf}	33,16	0,14	0,05
1400-1600			
C^{daf}	54,91	0,89	0,32
H^{daf}	6,1	0,07	0,02
N^{daf}	4,56	0,08	0,03
S^{daf}	0,07	0,01	0,00
O^{daf}	34,36	0,13	0,05
1600-1800			
C^{daf}	52,18	0,44	0,16
H^{daf}	5,56	0,09	0,03
N^{daf}	3,46	0,04	0,01
S^{daf}	0,00	0,00	0,00
O^{daf}	38,8	0,12	0,04
1800-2280			
C^{daf}	45,17	0,50	0,18
H^{daf}	6,34	0,08	0,03
N^{daf}	3,63	0,07	0,02
S^{daf}	0,03	0,00	0,00
O^{daf}	44,84	0,11	0,04
2280-2860			
C^{daf}	51,93	0,20	0,07
H^{daf}	5,91	0,20	0,07
N^{daf}	3,59	0,16	0,06
S^{daf}	0,30	0,02	0,01
O^{daf}	38,27	0,08	0,03

Таблица А13 – Оценка погрешности измерений элементного состава фракций ОМП

Результат параллельного измерения X , %	Среднее арифметическое результатов параллельных измерений \bar{X} , %	Среднее квадратическое отклонение результатов измерений $S(\bar{X})$ при $P=0,95$, %	Доверительные границы случайной погрешности результатов измерений $\pm \Delta$ при $P=0,95$, %
≤ 1400			
C^{daf}	50,05	0,08	0,26
H^{daf}	6,82	0,01	0,03
N^{daf}	4,76	0,08	0,24
S^{daf}	0,19	0,01	0,02
O^{daf}	37,18	0,12	0,37
1400-1450			
C^{daf}	45,62	0,03	0,09
H^{daf}	6,34	0,01	0,02
N^{daf}	3,91	0,02	0,06
S^{daf}	0,12	0,01	0,02
O^{daf}	44,02	0,03	0,11
1450-1490			

C^{daf}	44,33	0,07	0,22
H^{daf}	6,27	0,01	0,04
N^{daf}	2,43	0,02	0,06
S^{daf}	0,03	0,01	0,02
O^{daf}	46,94	0,10	0,31
≥ 1490			
C^{daf}	40,70	0,12	0,37
H^{daf}	5,76	0,01	0,03
N^{daf}	2,74	0,04	0,13
S^{daf}	0,04	0,00	0,01
O^{daf}	50,76	0,17	0,53

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Расчет углеродного налога при выработке одного 1МДж теплоты

Для расчета количества выделяемого углекислого газа при сжигании исследуемых топлив первоначально определен общий объем образующихся дымовых газов согласно формуле [1]:

$$V_{\Gamma}^H = V_{RO_2}^H + V_{0N_2}^H + V_{H_2O}^H + 0,0161 \cdot (\alpha_{i \text{ ср.}} - 1) \cdot V_0^H, \frac{\text{м}^3}{\text{кг}},$$

где $V_{RO_2}^H$ – объём трёхатомных газов; $V_{0N_2}^H$ – теоретический объём азота; $V_{H_2O}^H$ – теоретический объём водяных паров; $\alpha_{i \text{ ср.}}$ – коэффициент избытка воздуха, принят равным 1,2; V_0^H – теоретический объём воздуха, необходимый для полного сгорания топлива.

Принимая во внимание, что доля CO_2 в общем количестве дымовых газов согласно [2] равна 18,5%, расчет его объема (относительно 1 МДж образующейся теплоты) произведен по формуле:

$$V_{CO_2} = 0,185 \cdot \frac{V_{\Gamma}^H}{Q_i^r}, \frac{\text{м}^3}{\text{МДж}},$$

где Q_i^r – низшая теплота сгорания топлива, МДж/кг.

Для определения массового количества, образующегося CO_2 использована формула:

$$m_{CO_2} = V_{CO_2} \cdot \rho_{CO_2}, \frac{\text{кг}}{\text{МДж}},$$

где ρ_{CO_2} – плотность углекислого газа.

Значение углеродного налога, которым облагается 1 МДж производимой при сжигании топлива теплоты, рассчитано по формуле:

$$C_{\$} = m_{CO_2} \cdot \frac{CT}{1000}, \frac{\text{руб}}{\text{МДж}},$$

где CT – carbon tax (налог, взимаемый за одну тонну выбросов углерода), принятый равным 25 \$/т.

Список использованной литературы:

1. Тепловой расчет котлов (Нормативный метод). – СПб. – 1998, С. 256
2. Практическое руководство. Измерительные технологии для отопительного оборудования [Электронный ресурс]. URL: https://www.ecounit.ru/public/catalog/files/569_fibula-gaz-ru.pdf Тепловой расчет котельных агрегатов. Нормативный метод ЦКТИ-ВТИ. М.: Энергия, 1998.

ПРИЛОЖЕНИЕ В**Документы об использовании результатов работы**

исх. № 1999 от 08.04.2022

УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «Элинтех»
Трубин П.А.

Справка

об использовании результатов
диссертационной работы

Ибраевой Канипы Талгатовны

«Особенности минеральной части биомассы Томской области применительно к энергетическому использованию»

Комиссия в составе председателя Директора ООО «Элинтех» Трубина Павла Анатольевича, членов комиссии – Заместителя директора по автоматизации Хомякова Тараса Сергеевича и Инженера-проектировщика Осмоловской Марии Михайловны, настоящим актом подтверждает, что материалы и результаты диссертационной работы Ибраевой К.Т. «Особенности минеральной части биомассы Томской области применительно к энергетическому использованию», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы при разработке пилотной технологической линии по производству бездымного топлива из неспекающихся видов угля и биомассы производительностью 1,5 тонны в час для ООО «НПП «Алавеста Инжиниринг» (г. Кемерово). В частности, на основе данных о теплотехнических свойствах отходов мукомольного производства, используемых в качестве связующего вещества при гранулировании угля и оптимизации соотношения компонентов смеси осуществлен подбор технологического оборудования узлов измельчения отходов, смесителей и прессового оборудования.

Установленные в диссертации температурные параметры получения бездымного топлива, обеспечивающие повышение его механических характеристик, использованы при разработке реактора термического преобразования и расчете греющего теплоносителя.

Использование вышеперечисленных результатов диссертационной работы Ибраевой К.Т. позволило оптимизировать конструкцию основных узлов технологической линии, в результате чего обеспечивается ожидаемый экономический эффект.

Председатель комиссии

Члены комиссии




Трубин П.А.

Хомяков Т.С.

Осмоловская М.М.

ООО «ЭЛИНТЕХ»
634021, г. Томск, ул. Енисейская д.37 офис 410, 411
ИНН 7017235469



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)



УТВЕРЖДАЮ:
Директор ИШЭ ТПУ
Кандидат технических наук, доцент
Матвеев А.С.
«__» _____ 20__ г.

АКТ
об использовании результатов диссертационной работы
Ибраевой Канипы Талгатовны
«Свойства минеральной части биомассы
применительно к энергетическому использованию (на примере Томской
области)» в образовательном процессе, реализуемом сотрудниками научно-
образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики ТПУ

Настоящий акт подтверждает, что методическая часть, полученные аналитические зависимости и экспериментальные результаты, приведенные в диссертационной работе Ибраевой К.Т., использованы в рамках ООП «Проектирование и диагностирование энергетических агрегатов» для подготовки магистерских диссертаций следующих магистрантов:

– Манаев Юрий Олегович (группа 5ВМ71, 2019 г.), тема: «Исследование минеральной части биомассы Томской области»;

– Шутова Евгения Викторовна (группа 5ВМ81, 2020 г.), тема: «Мукомольные отходы как потенциальный источник энергии. Изучение минеральной части».

Заведующий кафедрой – руководитель НОЦ
И.Н. Бутакова на правах кафедры ИШЭ ТПУ,
д.т.н., профессор
Руководитель ООП «Проектирование и
диагностирование энергетических агрегатов»,
к.т.н., доцент НОЦ И.Н. Бутакова ИШЭ ТПУ

 А.С. Заворин
 А.В. Гиль